



Penanggung Jawab:

Kapuslit Metalurgi – LIPI

Dewan Redaksi :

Ketua Merangkap Anggota:

Ir. Ronald Nasoetion, MT

Anggota:

Dr. Ir. Rudi Subagja

Dr. Ir. F. Firdiyono

Dr. Agung Imadudin

Dr. Ika Kartika, MT

Ir. Yusuf

Ir. Adil Jamali, M.Sc (UPT BPM – LIPI)

Prof. Riset. Dr. Ir. Pramusanto (Puslitbang TEKMIIRA)

Prof. Dr. Ir. Johnny Wahyuadi, DEA (UI)

Dr. Ir. Sunara, M.Sc (ITB)

Sekretariat Redaksi:

Pius Sebleku, ST

Tri Arini, ST

Arif Nurhakim, S.Sos

Lia Andriyah, ST

Penerbit:

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI

Kawasan PUSPIPTEK, Serpong, Gedung 470

Telp: (021) 7560911, Fax: (021) 7560553

Alamat Sekretariat:

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI

Kawasan PUSPIPTEK, Serpong, Gedung 470

Telp: (021) 7560911, Fax: (021) 7560553

E-mail : metalurgi_magz@yahoo.com

Majalah ilmu dan teknologi terbit berkala setiap tahun, satu volume terdiri atas 3 nomor.

METALURGI

VOLUME 27 NOMOR 3, DESEMBER 2012 ISSN 0216 – 3188

AKREDITASI : 442/AU2/P2MI-LIPI/08/2012

Daftar Isi xxvii

Pengantar Redaksi xxix

Abstrak xxxi

Sifat Elektron Atom Mn di Struktur Perovskite pada Kristal Tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,40$)

Agung Imaduddin 165

Pengaruh Penambahan *Multiwalled Carbon Nanotube* pada Sifat Magnet Bahan Komposit $\text{Fe}_{0,8}\text{-C}_{0,2}$

Mashadi dan Setyo Purwanto 175

Approximation of Ginzburg – Landau Equations in Type II Superconductivity

Andika Widya Pramono dan Anton Suryantoro 181

Proses Deformasi Sangat Tinggi (*Severe Plastic Deformation*) terhadap Paduan Al-5052 Hasil Aniling

Ika Kartika 191

Pengukuran Pengaruh Tekanan Perah pada Tegangan Sisa Paduan AlSi *Squeeze Casting* dengan Teknik Difraksi Sinar-X

Parikin dan S.Suminta 201

Penggunaan Lapis Lindung Jenis Polyurethane untuk Aplikasi di Daerah Maritim

Ronald Nasoetion 213

Analisa Kerusakan pada Atap *Zincoating* di Lingkungan Atmosfer Industri

Moch. Syaiful Anwar, dkk 225

Analisa Kerusakan Pipa Ekspand pada Ketel Uap Unit Pengolahan Minyak Bumi

Eka Febriyanti 231

Pengaruh Penambahan NaOH, Temperatur dan Waktu Terhadap Pembentukan Fasa Natrium Titanat dan Natrium Ferite pada Proses Pemanggangan Ilmenit Bangka

Rudi Subagja, dkk 241

Studi Perbandingan Efek Fotokatalisis TiO_2 Hasil Ekstraksi Ilmenit Bangka dan P-25 Degussa untuk Aplikasi Pengolahan Limbah Cair TPA Ciliwong

Latifa Hanum Lalasari, dkk 251

Karakterisasi Pasir Silika Cibadak Sukabumi Sebagai Bahan Baku Pembuatan *Ramming Mix Silica*

Abdul Rachman, dkk 263

Synthesis of Ultra Fine Grain Magnesium Carbonate Part 1. Calcination Behaviour of Indonesian Dolomite

Solihin, dkk 273

Karakterisasi Nanostruktur Karbon dari Grafit Hasil Miling

Yunasfi 279

Pelindian Reduktif Bijih Mangan Nusa Tenggara Timur dengan Menggunakan Molases dalam Suasana Asam

Slamet Sumardi, dkk 287

Indeks

PENGANTAR REDAKSI

Syukur Alhamdulillah Majalah Metalurgi Volume 27 Nomor 3, Desember 2012 kali ini menampilkan 14 buah tulisan.

Tulisan pertama disampaikan oleh Agung Imaduddin berjudul “*Sifat Elektron Atom Mn di Struktur Perovskite pada Kristal Tunggal $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ($x= 0,40$)*”. Selanjutnya Mashadi dan Setyo Purwanto menulis tentang “*Pengaruh Penambahan Multiwalled Carbon Nanotube pada Sifat Magnet Bahan Komposit $Fe_{0,8}-C_{0,2}$* ”. Andika Widya Pramono dan Anton Suryantoro juga menulis tentang “*Approximation of Ginzburg – Landau Equations in Type II Superconductivity*”. Ika Kartika menulis tentang “*Proses Deformasi Sangat Tinggi (Severe Plastic Deformation) Terhadap Paduan Al-5052 Hasil Aniling*”. Parikin dan S.Suminta menulis tentang “*Pengukuran Pengaruh Tekanan Perah pada Tegangan Sisa Paduan AlSi Squeeze Casting dengan Teknik Difraksi Sinar-X*”. Selanjutnya Ronald Nasoetion menulis tentang “*Penggunaan Lapis Lindung Jenis Polyurethane untuk Aplikasi di Daerah Maritim*”. Tulisan selanjutnya disampaikan oleh Moch. Syaiful Anwar, dkk dengan judul “*Analisa Kerusakan pada Atap Zincoating di Lingkungan Atmosfer Industri*”. Eka Febriyanti menulis tentang “*Analisa Kerusakan Pipa Ekspand pada Ketel Uap Unit Pengolahan Minyak Bumi*”. Selanjutnya Rudi Subagja, dkk menulis tentang “*Pengaruh Penambahan NaOH, Temperatur dan Waktu Terhadap Pembentukan Fasa Natrium Titanat dan Natrium Ferite pada Proses Pemanggangan Ilmenit Bangka*”. Latifa Hanum Lalasari, dkk menulis tentang “*Studi Perbandingan Efek Fotokatalisis TiO_2 Hasil Ekstraksi Ilmenit Bangka dan P-25 Degussa untuk Aplikasi Pengolahan Limbah Cair TPA Ciliwong*”. Abdul Rachman, dkk menulis tentang “*Karakterisasi Pasir Silika Cibadak Sukabumi Sebagai Bahan Baku Pembuatan Ramming Mix Silica*”. Selanjutnya Solihin, dkk menulis tentang “*Synthesis of Ultra Fine Grain Magnesium Carbonate Part I. Calcination Behaviour of Indonesian Dolomite*”. Dan selanjutnya tulisan dari Yunasfi dengan judul “*Karakterisasi Nanostruktur Karbon dari Grafit Hasil Miling*”. Slamet Sumardi, dkk menulis “*Pelindian Reduktif Bijih Mangan Nusa Tenggara Timur Dengan Menggunakan Molases Dalam Suasana Asam*”.

Semoga penerbitan Majalah Metalurgi volume ini dapat bermanfaat bagi perkembangan dunia penelitian di Indonesia.

REDAKSI

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 621.381

Agung Imaduddin (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Sifat Elektron Atom Mn di Struktur Perovskite Pada Kristal Tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,40$)

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Bahan oksida mangan telah lama diketahui mempunyai sifat magnetoresistance yang besar. Perhatian dunia terutama tertuju pada sifat fisika dari elektron di struktur perovskite-nya. Pada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (LSMO 327, $n=2$) yang mempunyai lapisan Mn-O yang berdekatan 2 lapis, mempunyai sifat magnetoresistance yang terbesar (Colossal magnetoresistance, CMR) dibandingkan grup $n=1$, maupun $n=\infty$. Untuk menyelidiki sifat CMR ini, kami melakukan analisa sifat kelistrikan dan kemagnetannya dengan mengukur hambatan jenis, magnetisasi dan magnetoresistance-nya. Dari hasil analisa diketahui bahwa sifat magnetoresistance pada sampel terlihat paling besar pada suhu 121 K. Pada suhu di bawah 121 K, material ini memiliki sifat konduktor, dan di atas 121 K memiliki sifat isolator. Pada analisa magnetisasinya, material ini memiliki sifat paramagnetik di atas suhu 200 K, sifat anti feromagnetik pada suhu 121 K – 200 K, dan sifat feromagnetik bersama dengan antiferomagnetik pada suhu di bawah 121 K.

Kata kunci : Magnetoresistance, LSMO 327 $x=0,40$, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Kristal tunggal, Sifat listrik dan magnet

Electron Properties of Mn Atom on Perovskite Structure of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,40$) Single Crystal

Mn-oxide materials have long been known to have large magnetoresistance properties. The world's attention increasingly focused on the structure of perovskite especially on the Mn-oxide material, to study the physical properties of the electron. $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (LSMO 327, $n=2$) which has 2 layers of Mn-O adjacently having the largest magnetoresistance properties (Colossal magnetoresistance, CMR) than in groups of $n=1$, and $n=\infty$. To investigate the nature of CMR, we analyzed the electric and magnetic properties by measuring resistivity, magnetoresistance and magnetization. According to the results, the sample is seen to have largest magnetoresistance properties at 121 K. At temperatures below 121 K, this material is seen to be conductor, and to be isolator above 121K. According to magnetization analysis, this material is seen to be paramagnetic at temperature above 200K, anti-ferromagnetic at temperature 121K - 200K, and the mixed of antiferromagnetic and ferromagnetic at temperatures below 121K.

Keywords : Magnetoresistance, LSMO 327 $x=0.40$, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Single crystal, Electric and magnetic properties

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.5

Mashadi dan Setyo Purwanto (Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN)

Pengaruh Penambahan Multiwalled Carbon Nanotube pada Sifat Magnet Bahan Komposit $Fe_{0,8}C_{0,2}$

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Telah dilakukan karakterisasi sifat magnetik $Fe_{0,8}C_{0,2}$ setelah dilakukan penambahan 1% MWNT (*Multiwalled Carbon Nanotube*) dan waktu *milling*. $Fe_{0,8}C_{0,2}$ MWNT dibuat melalui proses *milling* dengan menggunakan teknik *ball milling* dengan perbandingan berat bola dan cuplikan 5:1 selama 30 menit, 4,5 jam, 25 jam dan 50 jam. Serbuk $Fe_{0,8}C_{0,2}$ MWNT dikarakterisasi sifat magnetiknya dengan VSM (*Vibrating Sampel Magnetometer*), struktur kristalnya dengan teknik difraksi sinar-X dan sifat listriknya dengan LCR meter. Hasil pengukuran sifat magnetik dengan VSM menunjukkan bahwa sifat magnetik: magnetisasi jenuh (M_s), magnetisasi remanent (M_r) dan Kuat medan magnet koersif (H_c) mengalami penurunan dengan penambahan waktu *milling*. Hasil karakterisasi dengan XRD, pola difraksi MWNT mempunyai intensitas lebih tinggi dibandingkan pada komposit $Fe_{0,8}C_{0,2}$ setelah penambahan MWNT. Hasil pengukuran sifat listrik dengan LCR meter menunjukkan adanya kenaikan konduktansi seiring dengan penambahan waktu *milling*, kecuali untuk waktu *milling* 25 jam. Penambahan MWNT tidak berpengaruh pada struktur kristal komposit $Fe_{0,8}C_{0,2}$.

Kata kunci : Karbon nanostruktur, MWNT, Sifat magnetik

Effect of Magnetic Properties in the Addition of Multiwalled Carbon Nanotube to Material Composite $Fe_{0,8}C_{0,2}$

Characterization of magnetic properties has been carried out to the $Fe_{0,8}C_{0,2}$ after addition of 1% MWNT and varying the milling time. $Fe_{0,8}C_{0,2}$ MWNT has been created through a process of milling using ball milling technique and with a weight ratio of ball and sample of 5:1 for 30 minutes, 4.5 hours, 25 hours and 50 hours of milling time. The magnetic properties of $Fe_{0,8}C_{0,2}$ MWNT powder were characterized by VSM (Vibrating Sample Magnetometer), the crystalline structure was characterized by X-ray diffraction technique and the electrical properties was measured by the LCR meter. The results of measurements of magnetic properties by VSM show that the magnetic properties: saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r) and coercive Strong magnetic field (H_c) decreased with the addition of milling time. The results of the XRD showed that the diffraction pattern of MWNT has higher intensity than in the FeC after addition of MWNT. The results of measurement of electrical properties with LCR meter showed a conductance increasing with the increasing of milling time, except at 25 hours milled sample. The addition of MWNT no effect on the crystal structure of the composite $Fe_{0,8}C_{0,2}$.

Keywords : Carbon nanostructures, MWNT, Magnetic properties

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 621.35

Andika Widya Pramono dan Anton Suryantoro (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Pendekatan Persamaan Ginzburg – Landau dalam Superkonduktifitas Tipe II

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Makalah ini membahas tentang persamaan Ginzburg-Landau (GL) yang diaplikasikan pada material superkonduktor tipe II. Untuk menyederhanakan situasi, mobilitas vorteks diminimalisir dengan melakukan pinning. Faktor pinning dimasukkan ke dalam persamaan GL. Dalam hal ini kondisi kesetimbangan pada teori GL berhubungan dengan titik kritis pada fungsional energi-bebas Helmholtz. Model ini kemudian dijustifikasi oleh teori mikroskopis Bardeen – Cooper – Schrieffer (teori BCS), dengan memasukkan kerapatan lokal dari pasangan elektron superkonduktif "pasangan Cooper". Untuk kondisi vorteks dinamis, teori yang dipakai menggunakan pendekatan tipe-Schrödinger digabung dengan persamaan tipe-Maxwell yang melahirkan model Schrödinger -Ginzburg-Landau (SGL) serta fungsional Ginzburg-Landau yang bergantung kepada waktu. Pada akhirnya, fenomena efek Meissner, di mana medan magnet dikeluarkan dari bahan superkonduktor, juga diakomodasi ke dalam persamaan.

Kata kunci : Superkonduktifitas, Superkonduktor tipe II, Persamaan Ginzburg – Landau, Pinning, Efek Meissner

Approximation of Ginzburg – Landau Equations in Type II Superconductivity

The Ginzburg-Landau (GL) equation is applied for the type II superconducting materials. To simplify the complex situation, the mobility of vortices is firstly reduced by pinning them. The pinning term is then introduced into the equation. An equilibrium state in GL theory corresponds to a critical point of the Helmholtz free-energy functional. The model has been justified by the microscopic theory of Bardeen – Cooper – Schrieffer (BCS theory), by introducing the local density of superconducting electron pairs, called "Cooper pairs". For the dynamic condition of vortices, the theory uses Schrödinger-type dynamics for the order parameter coupled to a Maxwell-type equation for the magnetic field potential leading to the Schrödinger -Ginzburg-Landau (SGL) model as well as time-dependent Ginzburg Landau (TDGL) functional. Finally the diamagnetism of Meissner effect, of which the magnetic field is expelled from the superconductor, is also accommodated.

Keywords : Superconductivity, Type II superconductor, Ginzburg – Landau equation, Pinning, Meissner effect

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 668.9

Ika Kartika (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Proses Deformasi Sangat Tinggi (Severe Plastic Deformation) terhadap Paduan Al-5052 Hasil Aniling

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Proses deformasi sangat tinggi adalah teknologi yang digunakan untuk menghasilkan ukuran butir sampai dengan skala nano (≤ 100 nm). Dalam penelitian ini proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP (*equal channel angular pressing*) telah dilakukan terhadap material paduan aluminium (Al-5052) hasil proses aniling. Proses aniling dilakukan untuk memunculkan presipitat dalam paduan tersebut. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melihat pengaruh presipitat dalam paduan Al-5052 terhadap sifat mekanik paduan setelah proses deformasi sangat tinggi (*severe plastic deformation*) dengan ECAP. Proses aniling bervariasi dilakukan pada temperatur 150 °C selama 24 jam, 175 °C selama 24 jam dan 200 °C selama 24 jam. Teknik ECAP dilakukan pada rute A dengan jumlah deformasi sebanyak 8 pas. Beberapa pengujian untuk melihat pengaruh struktur mikro yang dihasilkan terhadap sifat mekanik paduan Al-5052 adalah metalografi dengan mikroskop optik dan SEM (*scanning electron microscope*), uji keras dengan metoda Brinell, analisis unsur dengan SEM-EDS (*scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy*) dan uji tarik. Hasil proses deformasi sangat tinggi setelah aniling menunjukkan bahwa peningkatan sifat mekanik terjadi dalam paduan seiring dengan meningkatnya jumlah pas deformasi yang dilakukan. Peningkatan kekuatan setelah proses deformasi juga dikarenakan terbentuknya sub butir equiakial (*equiaxed subgrain*) dalam butir dan partikel-partikel presipitat Mg_2Si + Mg_2Al_3 yang menjadi penghalang dari pergerakan dislokasi dalam paduan Al-5052.

Kata kunci : Proses deformasi plastis sangat tinggi, Teknik ECAP (equal channel angular pressing), Paduan Al-5052, Proses aniling, Presipitat, Sub-butir equiakial

Severe Plastic Deformation Process of Annealed Al-5052 Alloy

Severe plastic deformation is a technology that has been used to obtain grain size into nano grade scale (≤ 100 nm). In this study, severely plastic deformation by equal channel angular pressing (ECAP) was conducted in the annealed of aluminum magnesium alloy (Al-5052). Annealing was done leading to form precipitates in the alloy. The aim of this study is investigated mechanical properties of this alloy after severely plastic deformation by ECAP and the influent of precipitates that was formed into those properties. Various annealing processes were treated in the Al-5052 alloy at various temperatures of 150 °C-24h for sample A, 175 °C-24h for sample B and 200 °C-24 h for sample C. The route of ECAP was concerned on A route with 8 numerous of deformation pases. Several examinations were carried out to observe the influent of microstructures and mechanical properties that was obtained after ECAP, such as metallography by using optical microscopy and SEM (scanning electron microscope), Brinell hardness test, chemical analysis by SEM-EDS (scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy) and tensile test. Severely plastic deformations after annealing show that mechanical properties increase with increasing number of pas deformation in this alloy. Strength improve after severely plastic deformation due to formation of equiaxed sub-grains in the interior grains and $FeCrSiAl$, Mg_2Si , Mg_2Al_3 precipitations as a barrier for dislocations motion in the Al-5052 alloy.

Keywords : Severe plastic deformation, ECAP technique (equal channel angular pressing), Al-5052 alloy, Presipitate, Equiaxed sub-grain

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 535.4

Parikin dan S.Suminta (Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN)

Pengukuran Pengaruh Tekanan Perah pada Tegangan Sisa Paduan AlSi Squeeze Casting dengan Teknik Difraksi Sinar-X

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Telah dilakukan pengukuran tegangan sisa bahan paduan AlSi hasil pengecoran cara perah (*squeeze*). Tegangan sisa yang diukur dalam daerah intergranular disekitar batas butiran dengan metode difraksi sinar-X. *Tailoring* teknik difraksi-metode Rietveld mampu mendapatkan parameter regangan kisi rata-rata dan *full width half maximum* (FWHM) setiap fasa dalam paduan. Grafik memperlihatkan bahwa fasa aluminium mengalami tegangan *compressive-tensile* sedang fasa silikon mengalami total tegangan *compressive*. Dominasi komposisi unsur aluminium mengakibatkan pola distribusi tegangan sisa dalam paduan AlSi mengikuti pola tegangan sisa dalam fasa aluminium, meskipun peregangan kisi didominasi fasa silikon yang mengalami regangan negatif. Hasil penelitian memperlihatkan, kurva tegangan sisa dalam bahan paduan AlSi berfluktuasi antara -800 GPa hingga 400 GPa.

Kata kunci : Paduan AlSi, Difraksi sinar-X, Tekanan perah, Tegangan sisa

Measurements of Pressure Die Effects on The Residual Stresses of Squeeze Casting AlSi Alloys using X-Ray Diffraction Techniques

The measurements of residual stresses on squeeze casting AlSi alloys has been carried out. The residual stresses were measured in the inter-granular areas around the grain boundaries of the phases by using X-ray diffraction techniques. The tailoring of diffraction method and Rietveld analysis could be applied to calculate the average lattice strains of the phases and the profile parameters (FWHM) in the specimens. The graph shows that the aluminium phase was in compressive-tensile stresses while the silicon phase was in totally compressive stresses. The domination of aluminium composition in the specimens tends to affect the residual stress behaviour of the squeeze casting AlSi alloys. The stress distribution of the alloys follows the profile of stress curve of aluminium phase, even-though the strains were dominated by silicon phase in negative strains. The result shows that the hydrostatic residual stresses curve of squeeze casting AlSi alloys fluctuates between approximately -800GPa and 400 GPa.

Keywords : AlSi alloys, X-ray diffraction, Pressure die, Residual stresses

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.19

Ronald Nasoetion (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Penggunaan Sistem Lapis Lindung Jenis Polyurethane untuk Aplikasi di Daerah Maritim

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Lingkungan laut (marine) sudah dikenal sebagai lingkungan yang sangat agresif terhadap serangan korosi pada logam. Banyak struktur logam terutama baja, yang terpasang dekat dengan lingkungan laut seperti struktur bangunan industri, tiang pancang, sarana transportasi laut dan lainnya terkorosi. Ditinjau dari segi ekonomi hal ini sangat merugikan dan membahayakan khususnya di daerah maritim. Usaha yang dilakukan untuk menanggulangi masalah tersebut di atas adalah antara lain dengan menggunakan lapis lindung (coating) yang fungsinya memisahkan logam dan lingkungan yang korosif. Salah satu jenis lapis lindung yang dilakukan penelitiannya adalah dari jenis polyurethane. Hasil penelitian dari 2 jenis produk yang ada di pasaran menunjukkan bahwa jenis polyurethane yang diekspos dengan pengujian laboratorium yaitu salt spray test, humidity test dan UV test selama 168, 336 dan 504 jam serta diekspos di lapangan selama 91 dan 433 hari dan dilakukan pengujian serta evaluasi seperti blistering, cracking, bending, rusting, impact, adhesion, creepage, chalking, hardness dan color changes menunjukkan bahwa jenis polyurethane cocok sebagai salah satu pengendalian korosi untuk lingkungan maritim.

Kata kunci : Lingkungan laut, Korosif , Lapis lindung, Polyurethane, Salt spray test, Humidity test, UV test, Pengujian

Using Polyurethane Type for Coating System at Maritim Environment

Marine environment is an agresif condition for the corrosion attack of the metal. There are many structures of metal especially steel as used at industries, concrete pile, marine transportation and other was corrosion at this environment. From economic sides is sdvantages and dangerous on maritim area. To prevent this condition commonly using coating to separate the metal and corrosive environment. Either one of coating type for research is polyurethane. The two kinds of products on market has already examination in laboratory test as salt spray test, humidity test and UV test exposed as long as 168, 336 and 504 hours and field test exposed as long as 91and 433 days. The evaluation such as blistering, cracking, bending, rusting, impact, adhesion, creepage, chalking, hardness dan color changes has been done. The result shown the polyurethane type is suitable for prevention of metal in maritim environment.

Keywords : Marine, Corrosive, Coating, Polyurethane, Salt spray test, UV test, Testing

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 669.5

Moch. Syaiful Anwar, Cahya Sutowo, Andika Widya Pramono, Budi Priyono, Ronald Nasoetion (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Analisa Kerusakan Pada Atap *Zincoating* di Lingkungan Atmosfer Industri

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Telah terjadi kerusakan pada atap salah satu pabrik di Kawasan Industri di Bekasi. Atap tersebut telah dilindungi oleh lapisan *zincoating*. Namun, setelah pemakaian selama 16 bulan, atap tersebut telah mengalami kerusakan. Bentuk kerusakannya adalah deposit berwarna kecoklatan tebal dan tipis yang menempel pada atap tersebut. Pada tulisan ini, analisa kerusakan yang dilakukan antara lain pemeriksaan visual, SEM-EDAX, metalografi, uji kerapatan deposit, dan analisa laju korosi. Hasil menunjukkan bahwa warna kecoklatan yang menempel pada atap tersebut disebabkan karena adanya deposit besi oksida dari udara. Adanya deposit tersebut mengakibatkan terjadi korosi galvanik antara deposit besi oksida dengan *zincoating*. Laju korosi terbesar ditemukan pada atap dengan deposit warna kecoklatan tebal.

Kata kunci : Atmosfer industri, Atap, Zincoating, Korosi galvanik, Deposit, Analisa kerusakan

Damage Analysis of Zincoted Roof in the Industrial Atmospheric

There has been damage to the roof of a factory in Industrial Area in Bekasi. The roof has been coated by a zincoating. However, after 16 months of usage, the roof has been damaged. The form of damage is thick and thin brownish deposits that stick on the roof. In this paper, the analysis of the damage include visual inspection, SEM-EDAX, metallography, test of deposit density, and analysis of the corrosion rate. The results showed that the color brown that sticks to the roof caused by the deposit of iron oxide from the air. The existence of deposits resulted in galvanic corrosion between iron oxide deposit and zincoating layers. Greatest corrosion rate was found in the roof with a thick brownish deposits.

Keywords : Industrial atmospheric, Roof, Zincoating, Galvanic corrosion, Deposits, Analysis of damage

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 621.86

Eka Febriyanti (Balai Besar Teknologi Kekuatan Struktur – BPPT)

Analisa Kerusakan Pipa Ekspand pada Ketel Uap Unit Pengolahan Minyak Bumi

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Tulisan ini membahas tentang kombinasi antara serangan lelah dan proses korosi yang sebagai faktor penyebab kebocoran pipa ekspand dari ketel uap dan memberi solusi pencegahan pada kasus yang sama pada masa yang akan datang. Pemeriksaan pada pipa radiant section dari ketel uap menggunakan metode pengamatan visual, fraktografi, mikrostruktur, uji kekerasan, analisa komposisi kimia, pemeriksaan SEM, serta uji komposisi produk korosi dengan EDAX. Hasil pengamatan mikrostruktur memperlihatkan retak transgranular merambat dari diameter luar ke permukaan dalam. Sebagai tambahan, dari analisa produk korosi juga mengkonfirmasi bahwa produk korosi berupa besi oksida terdapat pada permukaan luar pipa ekspand yang diteliti. Korosi terjadi karena proses pembakaran yang tidak sempurna dalam sistem ketel uap, sementara serangan lelah muncul akibat perpaduan antara siklus beban (vibration load) dan dinamika temperatur. Jadi, dapat disimpulkan bahwa penyebab kerusakan adalah kombinasi antara serangan lelah dan proses korosi yang muncul di diameter luar pipa ekspand pada ketel uap.

Kata kunci : Ketel uap, Pipa ekspand, Retak, Lelah, Korosi

Failure Analysis of Tube Expand in Oil Processing Unit Boiler System

This paper discussed about combinations between fatigue and corrosion as a factor that cause expand tube leaking of boiler, and give solution to prevent similar case in future. Examinations are carried out such as visual and macrography, metallography, hardness testing, chemical composition analysis, SEM (scanning electron microscope) and EDS (energy dispersive spectroscopy). Microstructure examination shows transgranular cracks propagated from outside into inside diameter. Additional data obtained from EDS analysis confirm the presence of iron oxide as a corrosion product on the surface of expand tube. Corrosion was occurred due to imperfect firing process on boiler system, while fatigue failure was initiated by cyclic of loading and temperature. This study concluded that the failure occurred due to fatigue failure and corrosion on the expand pipe of boiler system.

Keywords : Boiler, Tube expand, Crack, Fatigue, Corrosion

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 546.6

Rudi Subagja, Royani, Puguh Prasetyo (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Pengaruh Penambahan NaOH, Temperatur dan Waktu terhadap Pembentukan Fasa Natrium Titanat dan Natrium Ferite pada Proses Pemanggangan Ilmenit Bangka

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Pada penelitian ini telah dilakukan percobaan untuk mempelajari pengaruh penambahan NaOH, temperatur dan waktu terhadap pembentukan fasa Natrium titanat dan Natrium ferit pada proses pemanggangan Ilmenit – Bangka. Percobaan pemanggangan dilakukan dengan menggunakan Muffle Furnace, dengan variabel percobaan meliputi: a) perbandingan mol NaOH/ilmenit yang divariasikan dari 0,5 sampai dengan 4, b) temperatur pemanggangan yang divariasikan dari 400 °C sampai dengan 800 °C, dan c) waktu pemanggangan yang divariasikan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam. Dari hasil analisis dengan alat menggunakan difraksi Sinar-X (XRD) terhadap kalsin yang dihasilkan dari percobaan, diketahui bahwa intensitas difraksi sinar-X dari fasa Natrium titanat dan Natrium ferit meningkat bila perbandingan mol NaOH/Ilmenit ditingkatkan dari 0,5 sampai 4, temperatur pemanggangan dinaikkan dari 400 °C menjadi 800 °C dan waktu pemanggangan ditingkatkan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam.

Kata kunci : Ilmenite, NaOH, Pemanggangan, Natrium Titanat, Natrium Ferit

The Effect of Caustic Addition, Temperature and Reaction Time on The Phase Formation of Sodium Titanate and Sodium Ferrite During The Roasting of Bangka's Ilmenite.

In present work, the effect of caustic addition, temperature and reaction time on the phase formation of Sodium titanate and Sodium ferite during the Roasting of Ilmenit – Bangka were studied. The Roasting experiment was carried out by using the Electrical Muffle Furnace. The variabel for experiment are covering: a) Ratio of NaOH to Ilmenite from 0,5 to 4, b) Roasting Temperature from 400 °C to 800 °C, and c) reaction time from 0,5 hours to 10 hours. The result of analysis to the Calcine produced from experiment by using X-ray Diffraction shows that the intensities of X-ray Diffraction of Sodium Titanate and Sodium Ferrite increase when the ratio of NaOH to Ilmenit was increased from 0.5 to 4, roasting temperature was increased from 400 °C to 800 °C and reaction time was increased from 0,5 hours to 10 hours.

Keywords : Ilmenite, NaOH, Roasting, Sodium Titanate, Sodium Ferrite

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 546.6

Latifa Hanum Lalasari^{1,2)}, Akhmad Herman Yuwono²⁾, Firdiyono¹⁾, Lia Andriyah¹⁾, Elfi N.³⁾, Sri Harjanto²⁾, Bambang Suharno²⁾ (¹⁾Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI, ²⁾Departemen Teknik Metalurgi dan Material – Universitas Indonesia, ³⁾ Jurusan Teknik Kimia – UNTIRTA Cilegon)

Studi Perbandingan Efek Fotokatalisis Fe₂O₃-TiO₂ Hasil Ekstraksi Ilmenit Bangka dan P-25 Degussa untuk Aplikasi Pengolahan Limbah Cair TPA Cilowong

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Telah dilakukan penelitian penurunan kadar BOD₅, COD, dan TDS dari lindi sampah tempat pembuangan akhir (TPA) Cilowong dengan menggunakan katalis Fe₂O₃-TiO₂ dari hasil proses ekstraksi ilmenit Bangka Indonesia dan TiO₂ P-25 Degussa (komersial). Proses dilakukan dalam reaktor fotokatalitik berukuran 30 x 15 x 20 cm dengan radiasi sinar UV 50 watt selama 90 menit pada temperatur kamar dan setiap 15 menit diambil sampel untuk dilakukan analisa BOD₅, COD, dan TDS. Variabel percobaan yang digunakan adalah rasio volume (v/v) lindi/H₂O sebesar 1/4; 1/8; 1/12; 1/16 dengan jumlah katalis yang digunakan masing-masing sebanyak 1 gram. Hasil penelitian pada rasio volume (v/v) lindi/H₂O sebesar 1/16 menunjukkan penurunan BOD₅, COD, TDS masing-masing sebesar 45; 90,43; 100 % untuk katalis Fe₂O₃-TiO₂ dan sebesar 80,6; 75; 100 % untuk TiO₂ P-25 Degussa. Penelitian juga memberikan gambaran bahwa mineral Ilmenit Bangka Indonesia berpotensi besar sebagai bahan baku dalam pembuatan katalis Fe₂O₃-TiO₂.

Kata kunci : Fotokatalitik, Lindi TPA Cilowong, Fe₂O₃-TiO₂, TiO₂ P-25 Degussa

The Photocatalytic Effect of P-25 Degussa and Fe₂O₃-TiO₂ Derived from Bangka- Indonesia Ilmenite Extraction for Waste Water Treatment of Leachate on the Landfill Cilowong

The current work presents the results of investigation on the decreasing levels of BOD₅, COD, TDS of leachate on the landfill (TPA) Cilowong by using Fe₂O₃-TiO₂ catalyst derived from the extraction process of Bangka Indonesia ilmenite as well as commercial TiO₂ P-25 Degussa catalysts. The measurement was carried out in a photocatalytic reactor of 30 x 15 x 20 cm equipped with a 50 watt UV radiation. The process was performed for 90 minutes at room temperature, and the samples were taken every 15 min for BOD, COD, and TDS analyses. The ratio of leachate to H₂O (%v) was varied as 1/4; 1/8; 1/12 and 1/16, with the amount of catalyst used was 1 gram. The result on ratio of leachate to H₂O of 1/16 showed the decrease in BOD₅, COD, TDS with the use of Fe₂O₃-TiO₂ catalysts by 45; 90.43 and 100% for Fe₂O₃-TiO₂ catalysts, while with the use of Degussa P-25 TiO₂ catalysts the decrease in BOD₅, COD, TDS reached by 80.6; 75 and 100%, respectively. On the basis of findings, it is shown that Ilmenite Bangka Indonesia has great potential as a raw material for synthesizing the Fe₂O₃-TiO₂ catalysts.

Keywords : Photocatalytic, Leachate TPA Cilowong, TiO₂ P-25 Degussa, Fe₂O₃-TiO₂

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.19

Abdul Rachman¹⁾, Frank Edwin¹⁾ dan Pius Sebleku²⁾ (Peneliti Balai Besar Keramik, ²⁾ Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI)

Karakterisasi Pasir Silika Cibadak Sukabumi sebagai Bahan Baku Pembuatan Ramming Mix Silica

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Penelitian pembuatan *ramming mix silica* (RMS) dari bahan baku lokal telah dilakukan. Bahan baku yang dimaksud adalah pasir silika yang berasal dari limbah batu gongsol yang banyak terdapat di daerah Cibadak, Sukabumi, Jawa Barat. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah batu gongsol menjadi produk refraktori monolitik berbentuk *ramming mix* yang bernilai ekonomi. Selama ini produk refraktori monolitik khususnya RMS masih diimpor dari beberapa negara antara lain Jepang, Jerman dan China. Penggunaan *Ramming Mix Silica* sebagai pelapis pada dinding dalam dapur induksi banyak dilakukan oleh industri peleburan logam. Hal ini dikarenakan proses yang terjadi di dalam dapur induksi adalah proses asam sedangkan silika sendiri bersifat asam. Apabila dipilih bahan pelapis jenis basa, maka akan mengakibatkan terjadinya pengikisan pada permukaan dinding dalam dari dapur pelebur pada saat peleburan dan *ramming mix* akan menipis. Bila hal ini terjadi maka akan mengakibatkan dapur meledak karena logam cair mengenai koil. Pembuatan RMS ini dilakukan dengan cara mencampur pasir silika dengan bahan pengikat kimia asam borat serta bahan perekat CMC, selanjutnya di cetak pada tekanan tertentu dan setelah kering dilakukan pembakaran. Pembuatan RMS dari bahan pasir silika Cibadak ini menghasilkan kondisi terbaik untuk komposisi B dengan bahan pengikat kimia berupa asam borat sebanyak 2%, 3% dan 4%, serta bahan perekat CMC 5% dari berat komposisi. Komposisi B adalah komposisi fraksi butir pasir silika yang terdiri dari 35% berat fraksi kasar (2,362 – 0,417) mm, 25% berat fraksi sedang (0,417 – 0,208) mm dan 40% berat fraksi halus (< 0,208) mm.

Kata kunci : Dapur induksi, Peleburan logam, Ramming mix silica

Characterization of Cibadak Sukabumi Silica Sand As Raw Material for Ramming Mix Silica Manufacturing

A research for production Ramming Mix Silica (RMS) with local raw materials has been done. The mentioned raw materials are silica sand derived from waste of gongsol rocks which there are many in Cibadak area, Sukabumi, West Java. This study aims to utilize the waste of Gongsol rocks into a monolithic refractory products as ramming mix shaped in economic value. All the time, monolithic refractories product especially RMS is still imported from overseas such as Japan, Germany and China. Ramming mix silica has been commonly use as a coating in the inner wall of induction furnace, and mostly done by metal smelting industry. This is because that acid process occurred in the induction furnace, while silica it self is acidic. If alkali material was selected, it would cause erosion of the inner wall surface at the smelting furnace, and the ramming mix would become thin. If it happened, it would cause furnace explosion because melting metal hit the coil. RMS is done by mixing silica sand with boric acid chemical binders and adhesives CMC, later print at a certain pressure and firing after dried. The production of ramming mix silica from Cibadak resulted in the best condition i.e. composition B with chemical bonding agent 2%, 3%, and 4% of boric acid and adhesive agent of CMC 5% from composition weight. Composition B was composition of silica sand granule consisted of 35% weight coarse fraction (2.362 – 0.417) mm, 25% weight medium fraction (0.417 – 0.208) mm, and 40% weight fine fraction (< 0.208) mm.

Keywords : Induction furnace, Metal smelting, Ramming mix silica

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.18

Solihin, Tri Arini, Eni Febriana (Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI)

Pembuatan Magnesium Karbonat Berukuran Ultra Halus Bagian 1. Perilaku Kalsinasi Dolomit Indonesia

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Cadangan dolomite banyak terdapat di berbagai tempat di Indonesia. Cadangan terbesar terdapat di Provinsi Jawa Timur. Pada saat ini di Indonesia dolomit hanya dipergunakan sebagai pupuk, walaupun sebenarnya dolomit dapat diproses untuk menghasilkan magnesium karbonat berukuran ultra halus yang biasanya digunakan sebagai bahan baku untuk obat dan sebagai filler dalam industri farmasi dan industri cat. Dolomit mengandung 26,4% magnesium oksida dan 63,42% kalsium oksida. Kalsinasi adalah langkah pertama dari rangkaian proses untuk mendapatkan magnesium oksida atau magnesium karbonat dari dolomit. Pada penelitian ini, dolomit dari Madura telah dikalsinasi menggunakan tungku muffle. Reaksi dekomposisi terjadi pada temperatur 730-890 °C. Variabel yang paling berpengaruh adalah temperatur dan waktu kalsinasi. Pada temperatur 600-700 °C, reaksi dekomposisi berjalan sangat lambat dan hasil kalsinasinya pun rendah. Tetapi pada temperatur 800 °C, hasil kalsinasi yang didapat sangat tinggi walaupun laju dekomposisinya masih rendah. Dan pada temperatur 900 °C dan temperatur di atasnya, laju dekomposisi dan hasil kalsinasi mencapai maksimum.

Kata kunci : Dolomit, Magnesium Oksida, Kalsinasi, Ultra fine grain

Synthesis of Ultra Fine Grain Magnesium Carbonate Part 1. Calcination Behaviour of Indonesian Dolomite

Dolomite deposits can be found in many places in Indonesia. The larger deposit is located in East Java province. Dolomite is mainly and recently used only as fertilizer, but it can be processed to obtain ultra fine grain magnesium carbonate that can be used as raw materials for drugs and fillers in pharmacy and coating industry. Dolomite contains 26,4% magnesium oxide and 63,42% calcium oxide. The calcination is the first important step in obtaining magnesium oxide or magnesium carbonate from dolomite. In this recent research, dolomite from Madura has been calcined by using a muffle furnace. The decomposition reaction temperature has detected to take place at temperature range 730-890 °C. The most important variable in dolomite calcination are temperature and time. At 600-700 °C, the decomposition rate is very slow and the result is very poor. But at 800 °C, although the decomposition rate is still slow but the result is maximum. At 900 °C and beyond, the decomposition rate is very high and the result is maximum. The result is magnesium and calcium oxide that is not bound chemically.

Keywords : Dolomite, Magnesium oxide, Calcination, Ultra fine grain

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620

Yunasfi (Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN)

Karakterisasi Nanostruktur Karbon dari Grafit Hasil *Milling*

Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Telah dilakukan karakterisasi nanostruktur karbon dari grafit hasil *milling*. Nanostruktur karbon dibuat melalui proses *milling* dengan teknik *High Energy Milling* (HEM) terhadap serbuk grafit dengan variasi waktu *milling* antara 25 jam sampai 100 jam. Serbuk grafit hasil *milling* kemudian diidentifikasi fasanya dengan metoda difratometer Sinar-X (XRD), ukuran partikel yang terbentuk dengan metoda *Particle Size Analyzer* (PSA) dan diamati secara detil topologinya dengan metoda *Transmission Electron Microscopy* (TEM). Hasil identifikasi fasa terhadap serbuk grafit hasil *milling* menunjukkan bahwa hanya muncul puncak difraksi C(002) dan C(004). Hal ini menunjukkan bahwa struktur grafit masih didominasi oleh fasa heksagonal. Intensitas puncak difraksi ini semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu *milling*. Hasil analisa dengan PSA menunjukkan terbentuknya karbon nanostruktur hasil *milling*, dimana ditunjukkan bahwa ukuran partikel karbon semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*, yaitu dari 540 nm (25 jam) menjadi 190 nm (75 jam). Hasil analisa TEM menunjukkan adanya serat-serat pipih panjang berukuran diameter 10 - 75 nm dan panjang 20 - 200 nm. Kuantitas serat karbon ini semakin banyak seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Hal ini menunjukkan bahwa akibat adanya tumbukan antara partikel karbon dengan bola-bola *milling* selama proses *milling* mengakibatkan penghancuran partikel-partikel karbon sampai ke ukuran nano serta pembentukan serat karbon.

Kata kunci : Nanostruktur karbon, High energy milling (HEM), Grafit, TEM

Characterization of Nanostructured Carbon from Graphite as Milling Product

Characterization of nanostructured carbon from graphite as milling product of High Energy Milling (HEM) technique was carried out. Nanostructured Carbon was prepared by milling process against the graphite powder with various of milling time between 25 hours up to 100 hours. A milled graphite powder was then identified their phase by using phase identification with X-Ray Diffractometer methods, formed particle size was measured by Particle Size Analyzer (PSA) and the detail phase including the tophology and measurement of particle size were observed with Transmission Electron Scanning (TEM) methods. The result of identification phase of the graphite powder milling results showed that the intensity of diffraction peaks which appear only diffraction peaks for carbon C(002) C(004) and C(110), while for other atoms do not identified. This indicates that the graphite structure is still dominated by the hexagonal phase. The intensity of diffraction peaks is lower along with increasing milling time. PSA analysis result shows the formation of carbon nanostructure as the result of milling process, which the carbon particle size decreases with the increasing of milling time; from 540 nm (25 hours) to 190 nm (75 hours). TEM analysis result shows the existence of long small fiber with the size of 10 – 75 nm and the length of 20 – 200 nm. This shows that the result of collisions between particles of graphite powder with milling balls during milling process, resulting in the destruction of the graphite particles until nano size and also in the forming of carbon fiber.

Keywords : Nanostructured carbon, High energy milling (HEM), Graphite, TEM

METALURGI
(Metallurgy)

ISSN 0216 – 3188

Vol 27 No.3 Desember 2012

Kata Kunci bersumber dari artikel. Lembar abstrak ini boleh diperbanyak tanpa izin dan biaya.

UDC (OXDCF) 620.18

Slamet Sumardi^{1,2)}, Mohammad Zaki Mubarak³⁾, Nuryadi Saleh⁴⁾, F. Firdiyono⁵⁾ (¹⁾UPT. Balai Pengolahan Mineral Lampung-LIPI , ²⁾Program Studi rekayasa pertambangan, ITB, ³⁾Jurusan Metalurgi ITB, ⁴⁾Teknologi Mineral dan batubara, ⁵⁾Pusat Penelitian Metalurgi LIPI)

Pelindian Reduktif Bijih Mangan Nusa Tenggara Timur dengan Menggunakan Molases dalam Suasana Asam Metalurgi, Vol 27 No. 3 Desember 2012

Mangan merupakan logam keempat yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari selain besi, aluminium dan tembaga. Penggunaan lain dari mangan adalah sebagai bahan kimia, desinfektan dan oksidator. Dalam penelitian ini telah dilakukan pengambilan logam mangan dari bijih mangan daerah Kupang Nusa Tenggara Timur dengan metode pelindian reduktif dalam suasana asam sulfat. Agen pereduksi yang digunakan berupa limbah pabrik gula tebu yang dinamakan molases. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh konsentrasi asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid terhadap persen ekstraksi mangan dan persen ekstraksi keterlarutan besi. Penelitian diawali dengan preparasi bijih mangan yaitu dengan cara mereduksi ukuran hingga mesh 140 dan dilakukan analisa komposisi kandungan logam sampel bijih dengan menggunakan XRF (x-ray fluorescence). Sejumlah sampel bijih mangan dimasukkan ke dalam reaktor pelindian yang telah berisi asam sulfat dan molases. Variasi percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah konsentrasi reagen pelindi yaitu asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid yang digunakan. Pelindian yang bersifat reduktif ini dilakukan selama 6 jam dengan kecepatan pengadukan dibuat tetap yaitu 200 rpm. Persen ekstraksi mangan tertinggi untuk percobaan pelindian reduktif bijih mangan dengan molases sebagai agen pereduksi dalam suasana asam sulfat sebesar 95,33%. Hasil ini dicapai pada konsentrasi asam sulfat 6%, suhu pelindian 70 °C, persen solid 10%, molases yang digunakan 100g/L, kecepatan pengadukan 200 rpm dan waktu pelindian 6 jam.

Kata kunci : Pelindian reduktif, Molases, Ekstraksi

Reductive Leaching of Manganese Ore from East Nusa Tenggara With Molasses in Sulfuric Acid Solution

Manganese is the fourth most used metal in daily lives besides iron, aluminium and copper. Other usage of manganese is for chemical raw material disinfectant and chemical oxidizing. This experiment was done in Kupang, East Nusa Tenggara to extract manganese from manganese ores by reductive leaching in sulfuric acid conditions. Molasses as waste from sugarcane factory is used as reductor. The purpose of this experiment is to measure the impact of sulfuric acid concentration, leaching temperature and solid percentage on percentage of manganese extraction and percentage of iron solubility extraction. This experiment is preparing manganese ores by reducing into 140 mesh and analyze ores compositions using XRF. Some amounts of manganese ores are inserting into leaching reactor which contains sulfuric acid and molasses. Variables in this experiment are leaching concentration (sulfuric acid), leaching temperature and solid percentage. This leaching is reductive in 6 hours with constant speed 200 rpm. Leaching solution is filtered to separate filtrate with from obtained residue. Filtrate is analyzed using AAS to measure manganese and iron content. Meanwhile residue is dried and weighed. We conclude that manganese extraction on manganese ores from Kupang, NTT can be carried by reductive leaching using molasses as reductive agent on sulfuric acid media. The highest manganese extraction for this experiment is 95, 33 % which can be achieved by using 6% sulfuric acid, 70 °C temperature, 10 % solid, 100 g/L molasses, 200 rpm mixing speed and 6 hours of leaching .

Keywords : Reductive leaching, Molasses, Extraction

SIFAT ELEKTRON ATOM Mn DI STRUKTUR PEROVSKITE PADA KRISTAL TUNGGAL $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,40$)

Agung Imaduddin

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI

Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang 15314

E-mail : agungi@gmail.com

Masuk tanggal : 11-10-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

SIFAT ELEKTRON ATOM Mn DI STRUKTUR PEROVSKITE PADA KRISTAL TUNGGAL $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,40$). Bahan oksida mangan telah lama diketahui mempunyai sifat magnetoresistance yang besar. Perhatian dunia terutama tertuju pada sifat fisika dari elektron di struktur perovskite-nya. Pada $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (LSMO 327, $n=2$) yang mempunyai lapisan Mn-O yang berdekatan 2 lapis, mempunyai sifat magnetoresistance yang terbesar (Colossal magnetoresistance, CMR) dibandingkan grup $n=1$, maupun $n=\infty$. Untuk menyelidiki sifat CMR ini, kami melakukan analisa sifat kelistrikan dan kemagnetannya dengan mengukur hambatan jenis, magnetisasi dan magnetoresistance-nya. Dari hasil analisa diketahui bahwa sifat magnetoresistance pada sampel terlihat paling besar pada suhu 121 K. Pada suhu di bawah 121 K, material ini memiliki sifat konduktor, dan di atas 121 K memiliki sifat isolator. Pada analisa magnetisasinya, material ini memiliki sifat paramagnetik di atas suhu 200 K, sifat anti feromagnetik pada suhu 121 K – 200 K, dan sifat feromagnetik bersama dengan antiferomagnetik pada suhu di bawah 121 K.

Kata kunci : Magnetoresistance, LSMO 327 $x=0,40$, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Kristal tunggal, Sifat listrik dan magnet

Abstract

ELECTRON PROPERTIES OF Mn ATOM ON PEROVSKITE STRUCTURE OF $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,40$) SINGLE CRYSTAL. Mn-oxide materials have long been known to have large magnetoresistance properties. The world's attention increasingly focused on the structure of perovskite especially on the Mn-oxide material, to study the physical properties of the elektron. $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ (LSMO 327, $n=2$) which has 2 layers of Mn-O adjacently having the largest magnetoresistance properties (Colossal magnetoresistance, CMR) than in groups of $n=1$, and $n=\infty$. To investigate the nature of CMR, we analyzed the electric and magnetic properties by measuring resistivity, magnetoresistance and magnetization. According to the results, the sampel is seen to have largest magnetoresistance properties at 121 K. At temperatures below 121 K, this material is seen to be conductor, and to be isolator above 121 K. According to magnetization analysis, this material is seen to be paramagnetic at temperatur above 200 K, anti-ferromagnetic at temperatur 121 K – 200 K, and the mixed of anti-ferromagnetic and ferromagnetic at temperatures below 121 K.

Keywords : Magnetoresistance, LSMO 327 $x=0,40$, $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$, Single crystal, Eelectric and magnetic properties

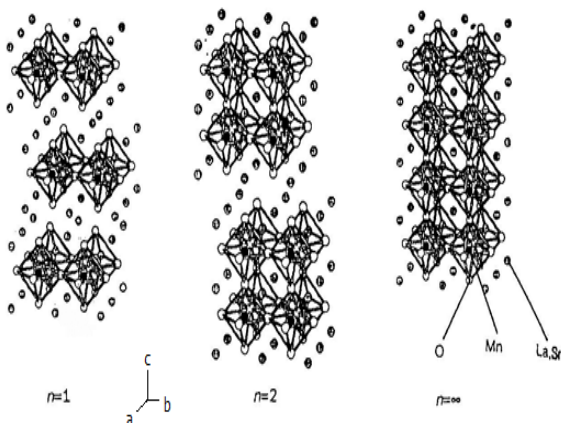
PENDAHULUAN

Bahan oksida mangan (Mn-oxide) telah lama diketahui mempunyai sifat magnetoresistance yang besar. Bahan Mn oxide mempunyai struktur dasar *perovskite*, dimana atom Mn terletak di tengah dikelilingi 6 atom oksigen dan kemudian pada tiap sudut struktur perovskite itu, terletak atom La dan Sr.

Sejak ditemukannya superkonduktor Cu-Oxide tahun 1986, penelitian tentang sifat fisika elektron pada struktur *perovskite* ini semakin banyak dilakukan. Bahan Mn oxide mempunyai rumus umum $(\text{La}, \text{Sr})_{1+n}\text{Mn}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, \infty$), dimana n adalah jumlah *layer* Mn-O pada tiap molekulnya, bahan ini telah lama diketahui mempunyai sifat CMR^[1-3]. $(\text{La}, \text{Sr})_3\text{Mn}_2\text{O}_7$

atau disebut LSMO 327, merupakan fasa yang memiliki sifat magnetoresistance terbesar dibandingkan fasa-fasa lainnya. Untuk mempelajari sifat elektron pada struktur provskite ini, maka pada penelitian ini akan dilaporkan analisa sifat listrik dan magnet pada bahan kristal tunggal $La_{2-2x}Sr_{1+2x}Mn_2O_7$ ($x=0.40$). Metoda pembuatan kristal tunggal dan karakterisasinya telah disampaikan pada makalah sebelumnya^[4-7].

Struktur kristal $(La, Sr)_{1+n}Mn_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \infty$) bisa dilihat seperti Gambar 1 di bawah ini^[8]. Sampel yang dipakai pada pengukuran ini adalah bahan dengan struktur kristal seperti gambar di tengah (LSMO 327).

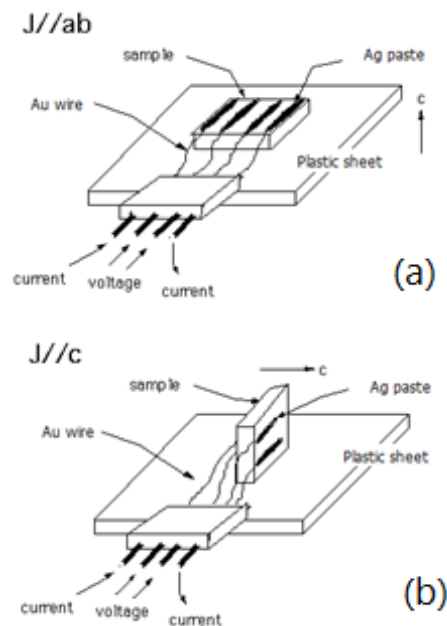


Gambar 1. Struktur kristal $(La, Sr)_{1+n}Mn_nO_{3n+1}$ ($n = 1, 2, \infty$)

PROSEDUR PERCOBAAN

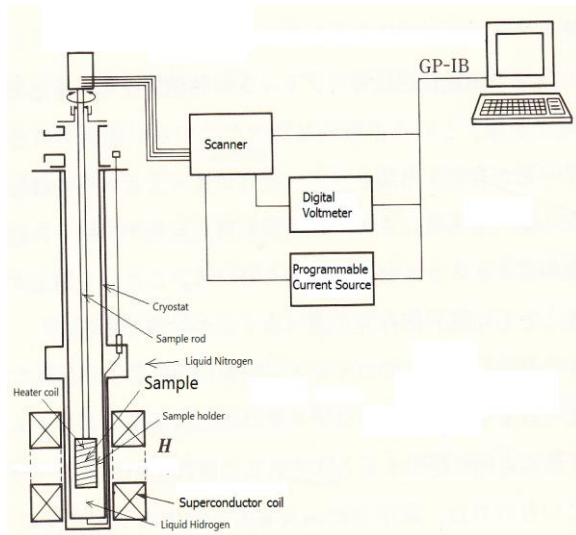
Sampel yang digunakan adalah LSMO 327 ($x=0,40$) dengan nomor sampel #60 dan #44, karakterisasi dari kedua sampel telah menunjukkan bahan kristal tunggal. Kedua sampel memiliki karakteristik yang sama. Pengukuran sifat listrik (hambatan jenis dan magnetoresistance) pada sampel (dimensi sampel sekitar $2 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) dilakukan dengan memakai metoda *four point probe*. Gambaran pengukuran dengan metoda *four point probe* dapat dilihat pada Gambar 2 di bawah ini. Pada Gambar 2a, pemasangan sampel dilakukan agar arus listrik mengalir sejajar dengan

bidang ab pada sampel. Pada Gambar 2 (b), pemasangan sampel dilakukan agar arus listrik mengalir searah dengan sumbu c pada sampel^[9].



Gambar 2. Pemasangan sampel pada sampel holder dengan memakai pasta Ag dan Kawat Au (metoda *four point probe*) (a) Arus listrik sejajar bidang ab, (b) Arus listrik searah sumbu c

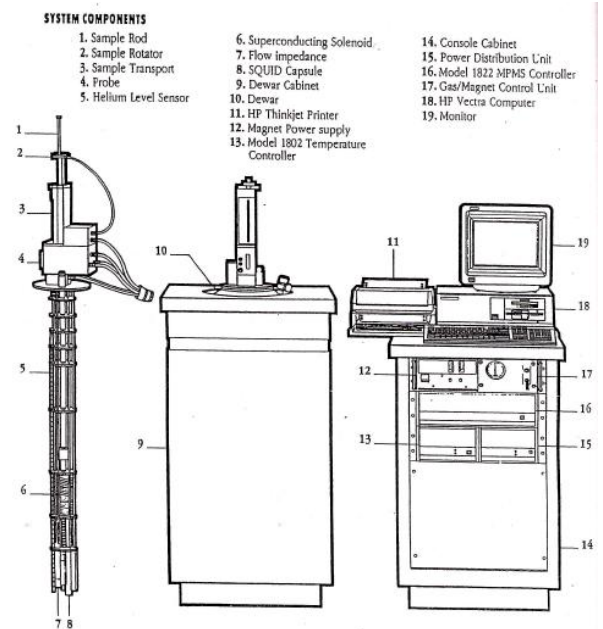
Pada Gambar 2 tersebut, sampel diletakkan dan ditempel di atas *plastic sheet* (ukuran sekitar $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$). *Plastic sheet* memiliki terminal kecil untuk dihubungkan dengan kabel yang terhubung dengan *digital voltmeter* dan *current source*. Antara sampel dan digital voltmeter/current source terdapat scanner yang merupakan *programmable switcher* untuk menginput data dari sampel dan sensor temperatur ke komputer. Terminal sampel dan sampel dihubungkan dengan kawat Au. Kawat Au direkatkan dengan sampel memakai pasta Ag.



Gambar 3. Skema pengukuran hambatan jenis pada suhu (4 – 300 K) dan medan magnet (0 – 80 kOe)

Gambar 3 memperlihatkan skema pengukuran hambatan jenis dan magnetoresistance bahan. Sampel diletakkan dalam sampel holder yang terhubung dengan sampel rod. Sampel rod dan sampel holder dimasukkan dalam wadah cryostat yang kedap udara dan dapat diisi hidrogen cair (titik didih 4K). Cryostat dimasukkan dalam wadah yang berisi nitrogen cair (titik didih 79K). Sampel rod dan sampel holder dimasukkan hingga berada dalam koil superkonduktor. Koil superkonduktor dapat menghasilkan medan magnet 0 – 80 kOe. Dengan pemakaian hidrogen cair dan nitrogen cair, suhu dapat diatur 4K hingga 300K (suhu ruangan). Medan magnet dikontrol dengan mengatur tegangan listrik pada superconducting solenoid. Sampel holder dililit heater coil untuk mengatur temperatur sampel.

Sedangkan pada pengukuran sifat magnet-nya (magnetisasi) dilakukan dengan memakai alat SQUID (superconducting quantum interference device) buatan QUANTUM DESIGN tipe MPMS-5. SQUID ini merupakan alat untuk mengukur magnetisasi suatu bahan dengan ketelitian tinggi pada suhu (4 – 300 K) dan medan magnet (0 – 80 kOe) tertentu^[9].



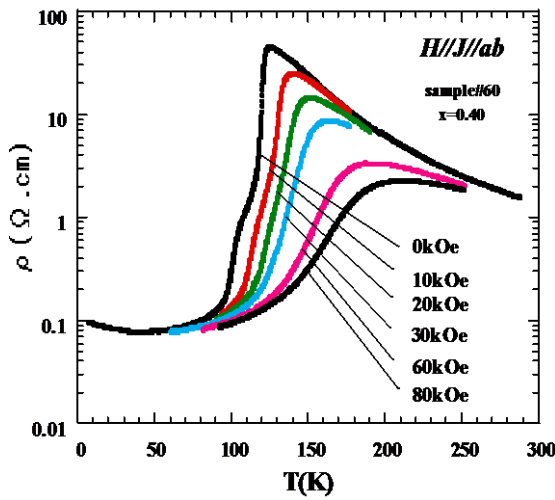
Gambar 4. Alat SQUID (QUANTUM DESIGN tipe MPMS-5) pada pengukuran magnetisasi

Alat SQUID ini merupakan alat untuk mengukur magnetisasi sampel. Pada Gambar 4 diperlihatkan komponen 1 s/d 6 berada didalam dewar (komponen 10). Sampel Rod (komponen 1) merupakan batang logam yang panjang dari permukaan atas hingga ke bagian sekitar superconducting solenoid (komponen 6). Sampel diletakkan di ujung bawah Sampel Rod, di bagian di dalam superconducting solenoid (komponen 6). Saat pengukuran, sampel naik turun dengan memakai Sampel transport (komponen 3).

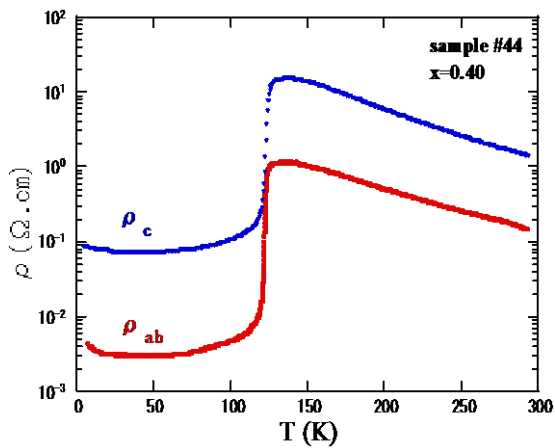
HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengukuran hambatan jenis sampel dapat dilihat pada Gambar 5 (sampel #60). Arus listrik dan medan magnet sejajar bidang ab. Pada Gambar 5 terlihat bahwa pada medan magnet 0 kOe, hambatan jenis naik mulai suhu kamar hingga suhu sekitar 126 K, kemudian turun drastis, menandakan pada suhu di atas 126 K sifat bahan ini adalah isolator, pada suhu di bawah 126 K, terjadi penurunan yang tajam yang menandakan adanya penurunan hambatan jenis hingga 1/800 kali lipat

yang menunjukkan sifat konduktor. Penurunan hambatan jenis listrik ini jauh lebih tinggi dari LSMO 327 $x=0,35$, dimana penurunan hambatan jenisnya sekitar 1/200 kali lipat^[10]. Dan dengan bertambahnya medan magnet, titik suhu kritis (T_C) material ini bergeser ke suhu tinggi.



Gambar 5. Nilai hambatan jenis terhadap suhu, dengan arus listrik dan medan magnet sejajar bidang ab (sampel #60)

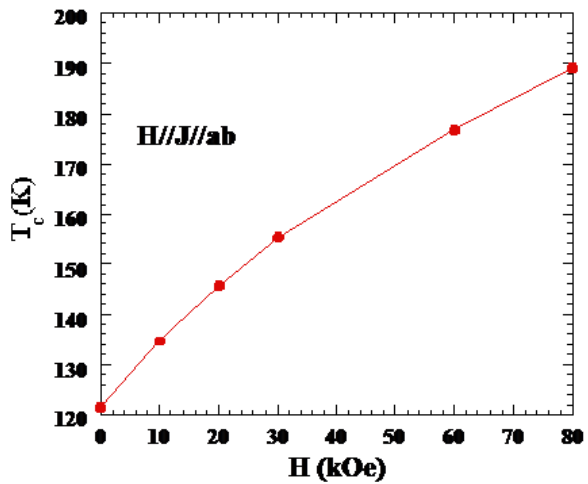


Gambar 6. Nilai hambatan jenis terhadap suhu, dengan arus listrik sejajar sumbu c dibandingkan dengan arus listrik sejajar bidang ab (sampel #44)

Gambar 6 memperlihatkan nilai hambatan jenis terhadap suhu pada sampel #44 (LSMO 327 $x=0,40$). Arus listrik dialirkan sejajar sumbu c (kurva atas) dan sejajar bidang ab (kurva bawah).

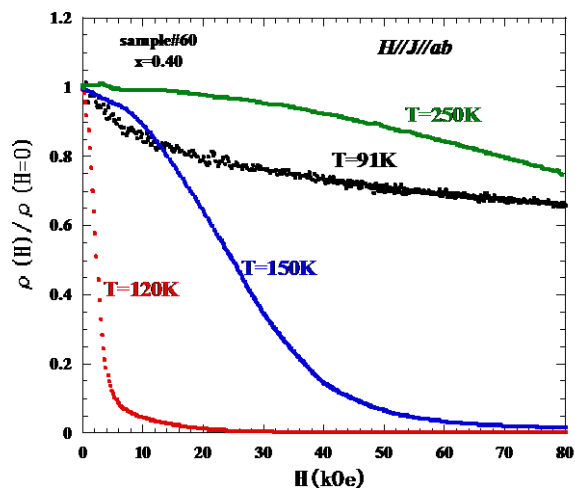
Hambatan jenis pada bidang ab lebih rendah sekitar 1/20 kali dibanding pada sumbu c, yang memperlihatkan bahwa arus listrik mengalir pada bidang ab.

Bila kemudian kita coba melihat pergeseran nilai T_C -nya, maka Gambar 7 memperlihatkan hasil plotting pergeseran nilai T_C akibat adanya medan magnet dari luar. Pada Gambar 7 ini terlihat bahwa nilai T_C bergeser menuju suhu yang lebih tinggi akibat adanya medan magnet dari luar. Pada $H=0$, nilai T_C sekitar 126K, dan semakin besar medan magnet luarnya, maka T_C bergeser ke suhu yang lebih tinggi



Gambar 7. Plotting pergeseran nilai T_C akibat medan magnet. (Medan magnet dan arus listrik sejajar bidang ab)

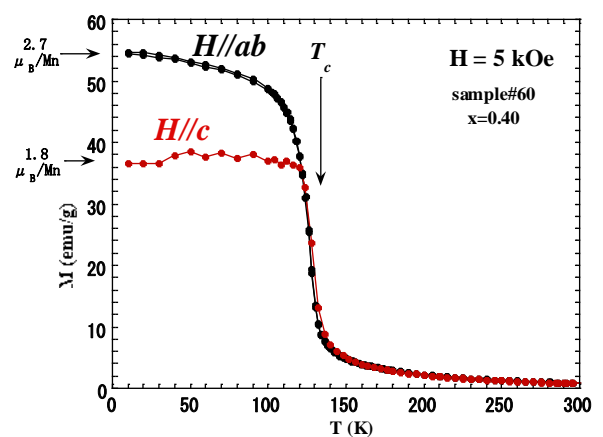
Hasil pengukuran magnetoresistance sampel dapat dilihat pada Gambar 8, dengan arus listrik dan medan magnet sejajar bidang ab. Pada gambar ini terlihat bahwa pada suhu sekitar 120 K, terlihat sifat magnetoresistance yang terbesar dibandingkan suhu di atas dan di bawah 120 K.



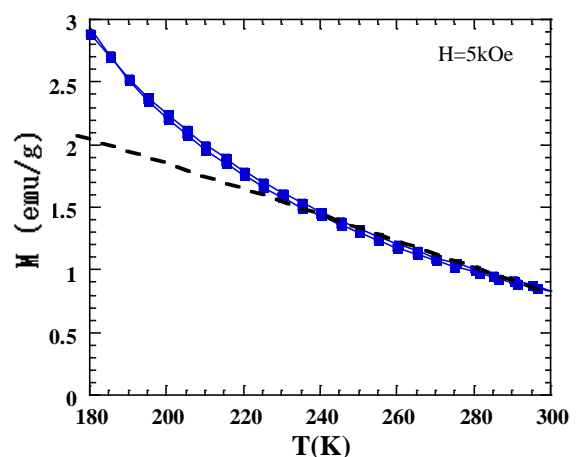
Gambar 8. Sifat magnetoresistane pada sampel dengan medan magnet dan arus listrik sejajar bidang ab

Pada pengukuran sifat magnetoresistance ini terlihat magnetoresistance akan terlihat besar pada suhu 120K. Hal ini memperlihatkan bahwa sifat magnetoresistance terbesar terjadi pada suhu sekitar T_C nya.

Sedangkan Gambar 9a memperlihatkan magnetisasi sampel terhadap perubahan suhu pada medan magnet 5kOe. Dari hasil pengukuran, terlihat pada suhu di atas 121 K, sampel memiliki nilai magnetisasi yang rendah yang menunjukkan bahwa momen magnet sampelnya rendah, sedangkan di bawah suhu 121 K, nilai magnetisasinya naik secara drastis yang menunjukkan momen magnetnya tinggi. Kedua pengukuran dilakukan dengan menurunkan suhu pada saat medan magnet sama dengan nol atau Zero-Field Cooling (ZFC). Pada kedua hasil pengukuran juga terlihat bahwa medan magnet yang sejajar dengan bidang ab memperlihatkan nilai magnetisasi (di bawah suhu 121 K) yang lebih tinggi dari medan magnet yang sejajar sumbu c . Pada Gambar 9b menunjukkan interval suhu 180 – 300K, berdasarkan plotnya terlihat pada suhu di atas 220K sampel menunjukkan sifat paramagnetik.



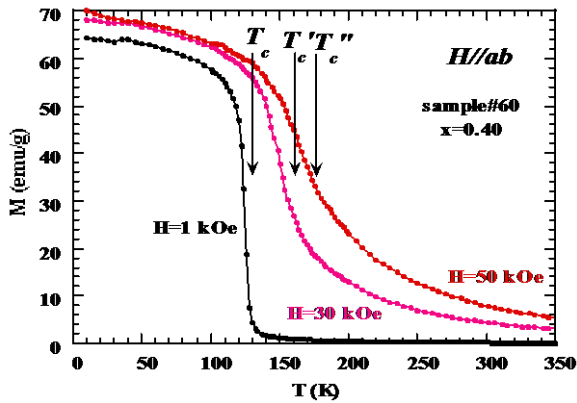
(a) interval suhu 0 – 300K



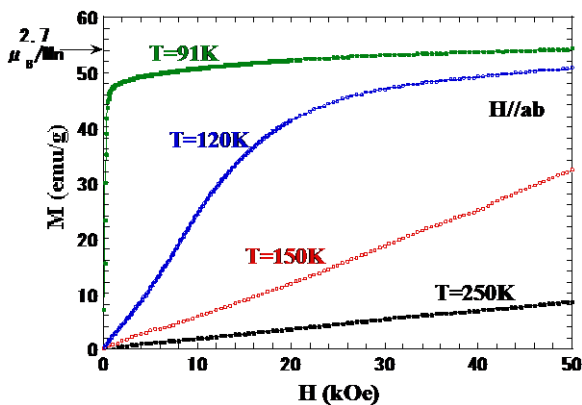
(b) interval suhu 180 – 300K ($H//c$)

Gambar 9. Memperlihatkan magnetisasi LSMO 327 $x=0,4$ terhadap suhu (pada medan magnet $H = 5$ kOe)

Gambar 10 memperlihatkan magnetisasi terhadap suhu pada LSMO 327 $x=0,4$ dengan variasi besar medan magnet. Seperti pada hasil hambatan jenisnya, pada pengukuran ini juga terlihat adanya pergeseran nilai T_C menuju suhu yang lebih tinggi saat medan magnet semakin besar.

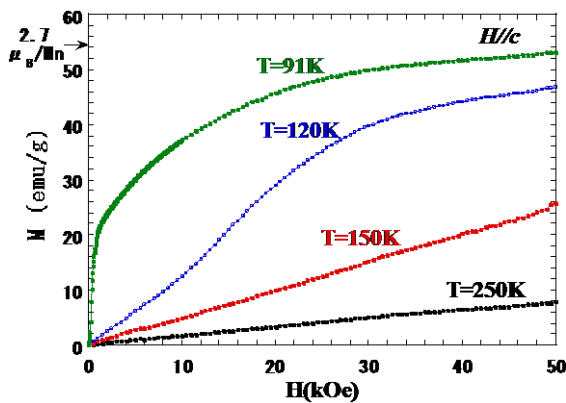


Gambar 10. Magnetisasi sampel terhadap perubahan suhu pada variasi medan magnet



Gambar 11. Magnetisasi terhadap medan magnet

Gambar 11 memperlihatkan magnetisasi material saat medan magnet luar sejajar bidang ab. Dari grafik terlihat pada suhu 91K, bahan ini menunjukkan sifat feromagnetik.

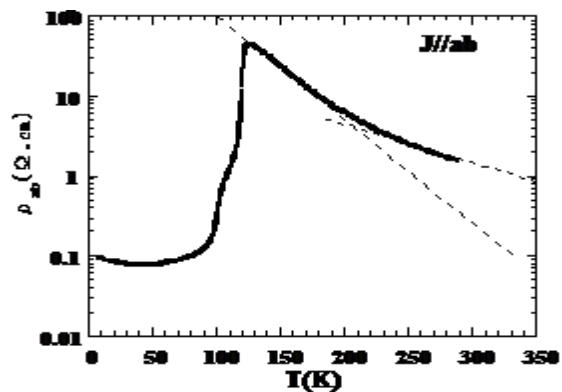


Gambar 12. Magnetisasi sampel terhadap perubahan medan magnet pada suhu tetap (medan magnet sejajar bidang ab)

Gambar 12 memperlihatkan magnetisasi sampel terhadap perubahan medan magnet pada suhu tetap (dimana medan magnet sejajar sumbu c). Hasil pengukuran memperlihatkan grafik yang tidak jauh berbeda dengan Gambar 11, hanya pada suhu di bawah 120K, material ini tidak menunjukkan sifat feromagnetik sempurna. Pada suhu 150K dan 250K, material ini menunjukkan sifat seperti paramagnetik. Tapi bila dibandingkan dengan Gambar 11, pada suhu 91K dan di bawah medan magnet kecil dari 1 kOe, nilai magnetisasi saat medan magnet sejajar bidang ab dan sumbu c perbedaannya terlihat tidak terlalu besar, tapi di atas 1 kOe perbedaannya terlihat cukup besar (sekitar 52%). Pada magnetisasi suhu 91K, terlihat adanya step pada sekitar H=1 kOe, hal ini menunjukkan spin magnetnya pada awalnya adalah *canted* antiferomagnetik yang masih bersifat *canted* hingga H=1 kOe, dan kemudian di atas 1 kOe, arah spinnya sedikit demi sedikit mengikuti arah medan magnet luar. Hal seperti ini tidak terlihat pada sampel LSMO327 $x=0,35$ ^[10]. Selain itu, magnetisasi pada bidang ab memperlihatkan bahwa sifat feromagnetik material ini terjadi pada bidang ab.

ANALISA

Dari Gambar 5, bila kemudian diplot garis lurus pada daerah di atas suhu T_C , maka akan terlihat seperti Gambar 13 di bawah ini.



Gambar 13. Hambatan jenis listrik terhadap suhu

Gambar 13 memperlihatkan hambatan jenis listrik terhadap suhu ($H = 0$). Berdasarkan plot garis pada suhu di atas 100K, terlihat adanya perubahan kemiringan pada suhu sekitar 200K.

Sedangkan dari hasil magnetisasinya bila dilihat dari persamaan Currie-Weiss pada magnet feromagnetik, maka didapat *magnetic susceptibility* (emu/g), χ adalah:

$$\chi = \frac{g\mu_B J \lambda M_S}{k_B T_B} \quad (1)$$

Dimana :

M_S = spontaneous magnetisasi (emu/g)

g = berat

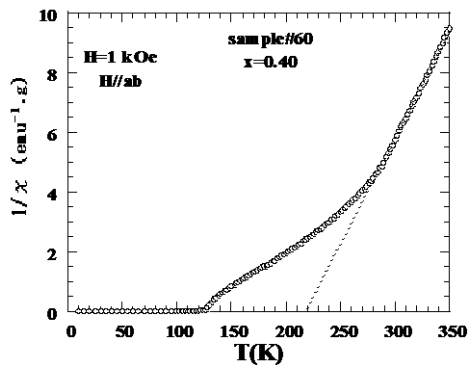
μ_B = Bohr magneton

J = *Coefficient of exchange interaction*

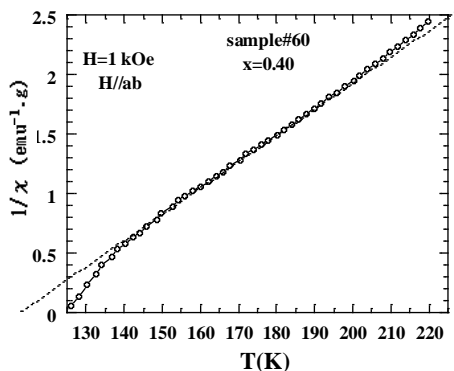
T_B = suhu (K)

λ = koefisien molecular field

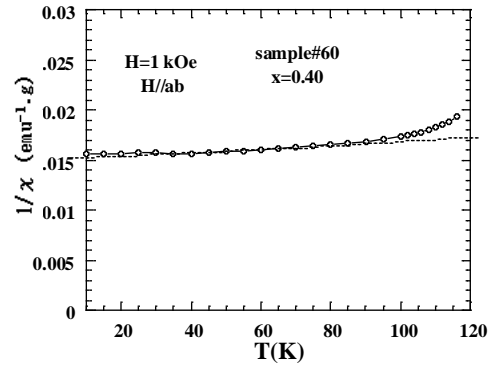
Dari perhitungan magnet feromagnetik ini, $1/\chi$ berbanding lurus dengan suhu T_B (T_B dinyatakan dengan suhu T dikurangi T_C).



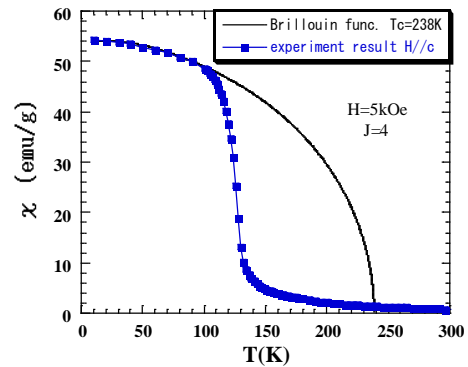
(a) Interval suhu 0-300 K



(b) Interval suhu 125-230K



(c) Interval suhu 10-120K



(d) Interval suhu 0-300K (Plot Brillouin Function)

Gambar 14. Plot magnetic susceptibility χ terhadap suhu

Dari perhitungan pada plot tersebut, menunjukkan bahwa material ini memiliki sifat feromagnetik dengan T_C sekitar suhu 200K, tapi berdasarkan pengukuran magnetisasinya T_C bergeser menjadi 121K.

Pada suhu di bawah T_C terlihat sifat ferromagnetis. Berdasarkan nilai momen magnet pada atom Mn (persamaan (1)), pada $H//ab$ nilai magnetisasinya adalah $2,7 \mu_B$ per atom Mn (μ_B = rata-rata momen magnet yang searah medan magnet luar). Sedangkan untuk $H//c$ nilainya adalah $1,8 \mu_B$ per atom Mn. Hal ini memperlihatkan bahwa momen magnet pada bidang ab lebih besar sekitar 1,5 kali dari momen magnet searah bidang c .

Spontaneous magnetization (M_S , magnetisasi yang terjadi internal, tanpa pengaruh medan magnet luar) dinyatakan dengan :

$$M_S = N g \mu_B J B_J(x) \quad (2)$$

$$B_J(x) \cong [(J+1)/3J] x \quad (3)$$

$$x = \mu_0 M(\lambda M + H)/k_B T \quad (4)$$

Dimana :

N = jumlah atom per berat

$B_J(x)$ = Brillouin Function

Sedangkan Currie constant C , dinyatakan dengan ;

$$C = Ng^2 \mu_B^2 J(J+1)/3k_B \quad (5)$$

Maka suhu kritis suatu bahan feromagnetik adalah :

$$T_C = \lambda C \quad (6)$$

Pada Gambar 14a menunjukkan plot *magnetic susceptibility* χ terhadap suhu. Sedangkan pada Gambar 14b menunjukkan plot pada interval suhu 125K – 200K. Dari plot tersebut terlihat garis plot menyentuh nilai positif pada sumbu y, yang menunjukkan sifat Anti Feromagnetik. Pada Gambar 14c menunjukkan plot pada interval suhu 10K – 120K, yang menunjukkan garis plot menyentuh nilai positif pada sumbu y yang menunjukkan sifat Anti Feromagnetik. Pada Gambar 14d menunjukkan plot Brillouin Function grafik, yang menunjukkan plot yang tepat pada interval 10-120K. Dari Gambar 14c dan 14d disimpulkan bahwa material ini pada interval suhu 10 – 120K, memiliki sifat Anti Feromagnetik dan sifat Feromagnetik.

Tabel 1 memperlihatkan rangkuman sifat listrik dan magnet pada bahan LSMO 327 $x=0,4$ ini.

Tabel 1. Rangkuman sifat listrik dan magnet LSMO 327 ($x=0,40$)

	$T < 121K$	$121K < T < 200K$	$T > 200K$
Sifat listrik	Konduktor	Isolator	Isolator
Sifat magnetik	Feromagnetik dan Anti Feromagnetik	Anti Feromagnetik	Paramagnetik

KESIMPULAN

Pada analisa sifat listrik dan magnet pada kristal tunggal LSMO327 ($x=0.40$), diketahui bahwa fasa ini memiliki suhu kritis $T=121$ K pada sifat listrik dan magnetnya. Pada pengukuran sifat magnetoresistancenya, terlihat fasa ini memiliki magnetoresistance terbesar pada suhu 120 K yaitu 95% (saat $H=10kOe$, arah arus listrik searah bidang ab). Dan dengan adanya medan magnet dari luar menyebabkan nilai T_C bergeser menuju suhu yang lebih tinggi. Sedangkan berdasarkan hasil pengukuran magnetisasinya, memperlihatkan sifat paramagnetis di atas suhu 200K dan sifat anti feromagnetis di bawah suhu 200K, kemudian pada suhu di bawah 121K memperlihatkan sifat feromagnetik yang masih memiliki sifat anti feromagnetik.

UCAPAN TERIMAKASIH

Kami mengucapkan terima kasih kepada Prof.Yoshizawa dan seluruh anggota Yoshizawa lab. di Universitas Iwate, Jepang yang telah banyak membantu riset saya pada program doctoral ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Kimura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, M. Tamura, Y. Tokura. 1996. „Interplane Tunneling Magnetoresistance in a Layered Manganite Crystal”. *Science*, 274, page : 1698.
- [2] Y. Tomioka, A. Asamitsu, H. Kuwahara, Y. Moritomo, Y. Tokura. 1996. „Magnetic-field-induced metal-insulator phenomena in $Pr_{1-x}Cr_xMnO_3$ with controlled charge-ordering instability”. *Physical Review B*, vol 53, 4, page : R1689.
- [3] A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura. 1995. „Insulator-metal transition and giant

- magnetoresistance in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ". *Physical Review B*, vol 51, 20, page : 14103.
- [4] A.Imaduddin, H. Kanazawa, N. Yoshimoto, M. Yoshizawa. 2000. „Crystal growth and physical properties of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ". *Physica B*, 281&282, page : 502-504.
- [5] Agung Imaduddin. 2011. „Metoda FZ Pada Pembuatan Kristal Tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ", *Metalurgi*, Vol. 26 No. 1, April, hal 1-6.
- [6] Agung Imaduddin. 2011. „Pembuatan Batang Pelet $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ Sebagai Bahan Penumbuhan Kristal Tunggal". *Metalurgi*. : Vol. 26 No. 2, hal 53-58.
- [7] Agung Imaduddin. 2011. „Metoda Foto Back-Reflection Laue Untuk Menentukan Arah Sumbu Kristal Tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ($x=0,4$)". *Metalurgi*, Vol. 26 No. 3, hal. 117-121.
- [8] J.A.M. van Roosmalen, P. van Vlaanderen, E.H.P. Cordfunke. 1995. „Phase in the perovskite-Type LaMnO_3 + Solid Solution and the La_2O_3 - Mn_2O_3 Phase Diagram". *Journal of Solid State Chemistry*. :114, page : 516-523
- [9] Agung Imaduddin. 2001. „Growth and physical properties of $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ single crystals". Iwate University.
- [10] Agung Imaduddin. 2012. „Pengaruh Konsentrasi $x=0,35$ Terhadap Sifat Listrik dan Magnetik Pada Kristal Tunggal $\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ ". *Metalurgi*. : Vol. 27 No. 2, hal.59-66

RIWAYAT PENULIS

Agung Imaduddin lahir di Bandung, 29 September 1971. Menamatkan pendidikan *Bachelor* di bidang *Metallurgy* di Iwate University, Iwate-Japan pada tahun 1995. Menamatkan program Master dan Doktor di bidang *Material Science and Engineering* di Iwate University, Iwate-Japan pada tahun 1997 dan 2001. Saat ini aktif bekerja pada Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI, Puspiptek Serpong.

PENGARUH PENAMBAHAN MULTIWALLED KARBON NANOTUBE PADA SIFAT MAGNET BAHAN KOMPOSIT $Fe_{0,8}-C_{0,2}$

Mashadi dan Setyo Purwanto

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong, Tangerang -15314

E- mail : mashadi71@gmail.com

Masuk tanggal : 24-07-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PENGARUH PENAMBAHAN MULTIWALLED KARBON NANOTUBE PADA SIFAT MAGNET BAHAN KOMPOSIT $Fe_{0,8}-C_{0,2}$. Telah dilakukan karakterisasi sifat magnetik $Fe_{0,8}C_{0,2}$ setelah dilakukan penambahan 1% MWNT (*multiwalled karbon nanotube*) dan waktu *milling*. $Fe_{0,8}-C_{0,2}$ MWNT dibuat melalui proses *milling* dengan menggunakan teknik *ball milling* dengan perbandingan berat bola dan cuplikan 5:1 selama 30 menit, 4,5 jam, 25 jam dan 50 jam. Serbuk $Fe_{0,8}-C_{0,2}$ MWNT dikarakterisasi sifat magnetiknya dengan VSM (*vibrating sampel magnetometer*), struktur kristalnya dengan teknik difraksi sinar-X dan sifat listriknya dengan LCR meter. Hasil pengukuran sifat magnetik dengan VSM menunjukkan bahwa sifat magnetik: magnetisasi jenuh (M_s), magnetisasi remanent (M_r) dan kuat medan magnet koersif (H_c) mengalami penurunan dengan penambahan waktu *milling*. Hasil karakterisasi dengan XRD, pola difraksi MWNT mempunyai intensitas lebih tinggi dibandingkan pada komposit $Fe_{0,8}-C_{0,2}$ setelah penambahan MWNT. Hasil pengukuran sifat listrik dengan LCR meter menunjukkan adanya kenaikan konduktansi seiring dengan penambahan waktu *milling*, kecuali untuk waktu *milling* 25 jam. Penambahan MWNT tidak berpengaruh pada struktur kristal komposit $Fe_{0,8}-C_{0,2}$.

Kata kunci : Karbon nanostruktur, MWNT, Sifat magnetik

Abstract

EFFECT OF MAGNETIC PROPERTIES IN THE ADDITION OF MULTIWALLED CARBON NANOTUBE TO MATERIAL COMPOSITE $Fe_{0,8}-C_{0,2}$. Characterization of magnetic properties has been carried out to the $Fe_{0,8}-C_{0,2}$ after addition of 1% MWNT and varying the milling time. $Fe_{0,8}-C_{0,2}$ MWNT has been created through a process of milling using ball milling technique and with a weight ratio of ball and sample of 5:1 for 30 minutes, 4.5 hours, 25 hours and 50 hours of milling time. The magnetic properties of $Fe_{0,8}-C_{0,2}$ MWNT powder were characterized by VSM (*vibrating sample magnetometer*), the crystalline structure was characterized by X-ray diffraction technique and the electrical properties was measured by the LCR meter. The results of measurements of magnetic properties by VSM show that the magnetic properties: saturation magnetization (M_s), remanent magnetization (M_r) and coercive strong magnetic field (H_c) decreased with the addition of milling time. The results of the XRD showed that the diffraction pattern of MWNT has higher intensity than in the FeC after addition of MWNT. The results of measurement of electrical properties with LCR meter showed a conductance increasing with the increasing of milling time, except at 25 hours milled sample. The addition of MWNT no effect on the crystal structure of the composite $Fe_{0,8}-C_{0,2}$.

Keywords : Karbon nanostructures, MWNT, Magnetic properties

PENDAHULUAN

Karbon tabung nano (CNT) ditemukan pertama kali oleh Sumio Iijima pada tahun 1991. Karbon nanotube merupakan lembaran grafit yang membentuk tabung. Lembaran grafit ini tersusun dari ikatan heksagonal atom-atom karbon sp^3 . Jenis

CNT secara umum dapat dibagi menjadi 2 jenis yaitu *single-walled karbon nanotube* (SWNT) dan *multi-walled karbon nanotube* (MWNT).

Karbon tabung nano jenis SWNT memiliki sifat-sifat yang lebih unggul daripada jenis MWNT, namun untuk memperoleh karbon jenis ini tidaklah

mudah. Karena diameternya yang sangat kecil, maka karbon jenis ini banyak diaplikasikan sebagai penyimpan hidrogen untuk *fuel cell*. Sebagian besar SWNT memiliki diameter 1 nm, berdasarkan arah susunan karbon, SWNT adalah sebuah CNT yang memiliki sifat elektrik yang tidak dimiliki oleh MWNT. MWNT harganya tidak semahal harga SWNT, karbon tabung nano jenis ini memiliki banyak aplikasi yang tak kalah dengan SWNT. MWNT terdiri dari beberapa lapis grafit, salah satu jenis MWNT adalah *Double Walled Nanotube* (DWNT). DWNT sangat menarik karena morfologi dan sifat-sifatnya mirip dengan SWNT, tetapi kekuatannya terhadap bahan kimia jauh meningkat^[1]. Molekul-molekul karbon berbentuk tabung memiliki sifat yang tidak biasa, yang sangat berharga untuk nanoteknologi, elektronik, optik, dan bidang-bidang ilmu material dan teknologi. Secara khusus, karena konduktivitas termal yang luar biasa, serta sifat mekanik dan listrik yang unggul, CNT dapat dipakai sebagai aditif untuk berbagai struktur bahan.

Diameter dari MWNT biasanya dalam kisaran 5 - 50 nm. Jarak interlayer di MWNT dekat dengan jarak antara lapisan graphene dalam grafit. Partikel logam transisi magnetik berukuran nano jika ditanam baik dalam matrik logam atau isolator menyebabkan sifat-sifat magnetik dan magnetotransport seperti *coersivity*, *super paramagnetism*, *giant magnetoresistance* atau *tunnel magnetoresistance* harganya meningkat^[2].

Karbon tabung nano memiliki banyak sifat fisik yang unggul sehingga produk karbon tabung nano banyak dimanfaatkan dalam dunia industri untuk digunakan dalam berbagai aplikasi. Sifat-sifat yang dimiliki oleh karbon tabung nano dan pemanfaatannya dalam bidang industri, antara lain adalah pemanfaatan kekuatan mekanisnya yang besar. Karbon tabung nano jenis SWNT memiliki kekuatan tensil sebesar 50-100 GPa dan bilangan *modulus Young* besar 1-2 Tpa. Sedangkan karbon

nanotube jenis MWNT memiliki kekuatan tensil dan *modulus Young* berturut-turut sebesar 11-63 GPa dan 270-950 GPa, memiliki konduktivitas elektronik yang besar. Penambahan karbon tabung nano dalam konsentrasi rendah ke bahan dapat memberikan efek konduktivitas listrik^[3].

CNT memiliki sifat-sifat elektrik yang baik karena bersimetri dan memiliki struktur elektronik yang unik. Secara teoritis, CNT dapat mengalirkan arus listrik sebesar 4×10^9 A/cm², artinya adalah sekitar 1000 kali lebih baik dibanding tembaga. CNT memiliki konduktansi termal yang sangat baik pada bagian tabungnya, MWNT mempunyai stabilitas listrik dan termal yang baik dibandingkan SWNT^[4]. Kekuatan dan fleksibilitasnya dapat membuat CNT berpotensi mengontrol struktur berskala nano. CNT akan bekerja sebagai elektroda penyimpan listrik. Pada penelitian ini dilakukan sintesis komposit Fe-C dengan penambahan MWNT 1% menggunakan teknik *ball milling*. Ruang lingkup penelitian ini adalah proses sintesis komposit, karakterisasi dengan difraksi sinar X, studi sifat magnetik dengan *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM) dan studi sifat listrik oleh LCR meter. Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh penambahan MWNT terhadap struktur kristal, sifat magnet dan sifat listrik komposit Fe_{0,8}-C_{0,2}

PROSEDUR PERCOBAAN

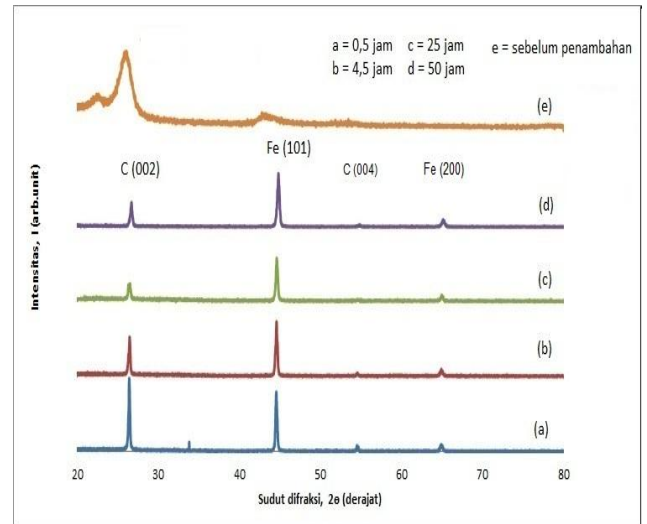
Dalam penelitian ini, bahan yang digunakan adalah serbuk Fe 99,9% ukuran kurang dari 10 μ m (buatan dari *Aldrich*), sedangkan serbuk C (Grafit) 99,5% yang berukuran partikel kurang 50 μ m (buatan dari *Merck*) dan MWNT 95 % berukuran diameter luar : 30 -50 nm (buatan dari *Cheap Tubes Inc*). Fe dengan berat persen 80% dicampurkan karbon (C) dengan berat persen 19%, dan selanjutnya ke dalam komposit Fe_{0,8}-C_{0,2} tersebut ditambahkan MWNT dengan berat persen 1% lalu ditumbuk dengan teknik *ball milling*

selama 30 menit, 4,5 jam, 25 jam dan 50 jam, sehingga diperoleh empat cuplikan dengan variasi waktu *milling*.

Kemudian terhadap keempat cuplikan dilakukan pengukuran sifat magnetik dan *magnetoresistance* berturut-turut dengan metode VSM dan *four point probe*, dengan rentang medan magnet luar sekitar 1 Tesla pada suhu ruang. Struktur kristal dikarakterisasi dengan teknik difraksi sinar-X, sedangkan sifat listrik diidentifikasi dengan LCR meter. Pengukuran parameter magnetik, *magnetoresistance* dan sifat listrik dilakukan di BKAN, PTBIN – BATAN.

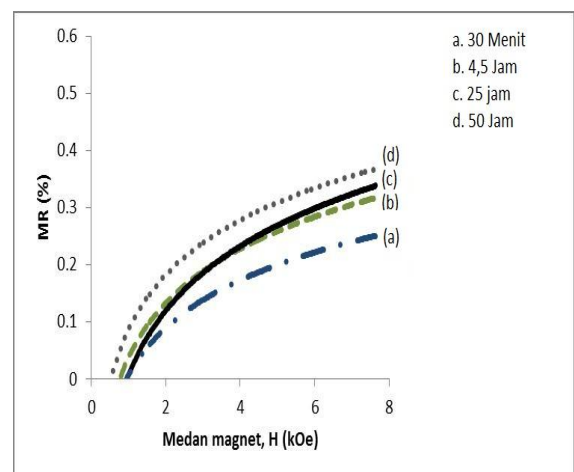
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi untuk sinar X bahan komposit $\text{Fe}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ diperlihatkan pada Gambar 1. Dari Gambar 1 terlihat bahwa intensitas puncak tertinggi pada sampel setelah *milling* 30 menit adalah C(002) yang berada pada sudut disekitar 2 theta = $25,14^\circ$ dan intensitas puncak ini menurun seiring dengan bertambahnya waktu *milling*. Pada variasi *milling* untuk waktu *milling* 30 menit, 4,5 jam, dan 50 jam, kecuali waktu *milling* 25 jam terjadi penurunan intensitas pada puncak C(002). Hal ini diduga terjadi pengecilan ukuran partikel dan kristalinitnya. Khusus untuk waktu *milling* 25 jam, hasil ini sesuai dengan penelitian terdahulu oleh Y. Chen^[5]. Dimana disini terjadi transisi fasa dari hexagonal menjadi turbostratic rhombohedral. Berdasarkan hasil pengukuran XRD tersebut, perlu dilakukan analisis dan identifikasi fasa untuk masing-masing kondisi. Namun secara teori dapat dikatakan bahwa semakin besar ukuran butir akan menyebabkan semakin kecil resistansinya, atau dengan arti lain keteraturan struktur sangat penting untuk memastikan baik atau tidaknya konduktivitas. Di lain pihak, hasil XRD juga memperlihatkan bahwa intensitas puncak Fe(101) dan sudut fasanya tidak mengalami pergeseran, yaitu 2 theta = $44,52^\circ$.



Gambar 1. Pola difraksi komposit $\text{Fe}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ dengan penambahan MWNT

Unsur-unsur seperti karbon dalam konsentrasi yang sangat rendah pada cuplikan ini cenderung untuk mencari lokasi interstisial dalam kisi kristal, dengan demikian kisi-kisi dapat sangat tegang. Konsentrasi karbon sangat kecil dapat mengganggu pergerakan domain magnetik dengan mudah, sehingga berpengaruh pada sifat magnetik. Pada Gambar 2 memperlihatkan kurva *magnetoresistance* (MR). Dari gambar ini diketahui bahwa sifat MR semakin besar seiring dengan penambahan waktu *milling*. Nilai MR meningkat pula seiring dengan meningkatnya medan magnet.



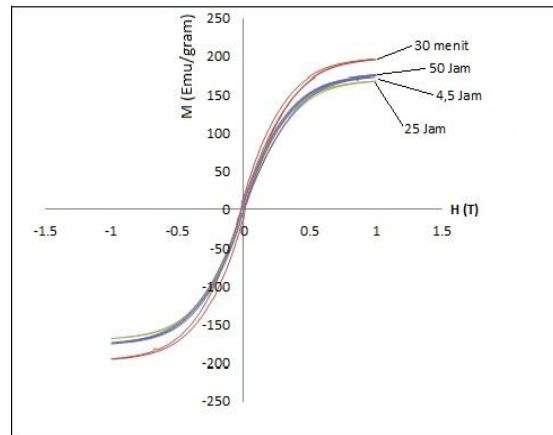
Gambar 2. Kurva *magnetoresistance* komposit $\text{Fe}_{0,8}\text{C}_{0,2}$ dengan variasi waktu *milling*

Magneto-resistance (MR) didasarkan pada pengaruh dari spin terhadap sifat konduksi dan sifat penerobosan (*tunneling*) elektron-elektron dalam logam *ferromagnetik*^[6]. Pada Gambar 3 diperlihatkan kurva magnetisasi M-H dari komposit Fe_{0,8}-C_{0,2}, dimana ditunjukkan bahwa besaran magnetisasi jenuh Ms pada medan luar H=1 tesla mengalami penurunan seiring dengan penambahan waktu *milling*, terutama pada cuplikan hasil *milling* 25 jam. Penurunan besaran magnetisasi Mr akibat lama waktu *milling* menunjukkan kuat interaksi antara partikel Fe, dan semakin lama waktu *milling* membuat makin sempurnanya partikel Fe diselimuti oleh karbon (C). Secara umum dari bentuk kurva cuplikan dapat dikategorikan sebagai bahan *soft magnetic*. Terlebih lagi pada cuplikan 25 jam yang juga diketahui memiliki porositas tertinggi sehingga kemungkinan partikel Fe yang masuk dalam sistem kisi atom karbon, sehingga mengakibatkan nilai Ms menjadi paling rendah. Nilai magnetisasi saturasi (Ms), medan koersivitas (Hc) dan magnetisasi remanen (Mr) untuk masing-masing cuplikan dapat dilihat pada Tabel 1.

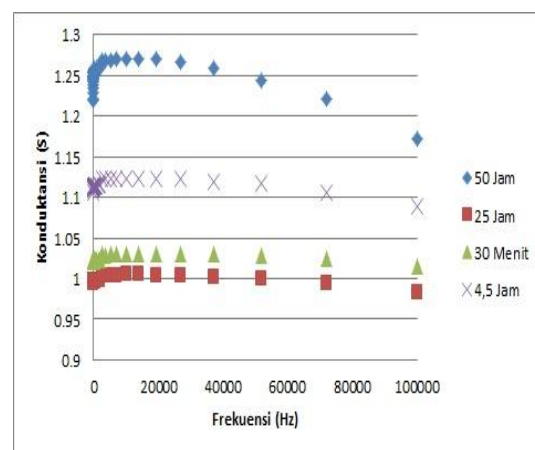
Tabel 1. Parameter magnetik dengan penambahan waktu *milling*

Waktu <i>milling</i>	Ms (emu/g)	Mr (emu/g)	Hc (Tesla)
0,5 jam	196	6,15	9,5x10 ⁻³
4,5 jam	174	6,98	8,25E x10 ⁻³
25 jam	169	5,48	9,55E x10 ⁻³
50 jam	176	4,18	1,37E x10 ⁻²

Perbedaan ini cukup menarik mengingat ada sejumlah faktor yang menentukan secara simultan. Dalam penelitian ini sifat magnetik belum dibahas secara tuntas dan masih memerlukan kajian yang lebih mendalam. Namun demikian, jelas bahwa kekuatan magnetik partikel dipengaruhi oleh ukurannya.



Gambar 3. Kurva magnetisasi cuplikan komposit Fe_{0,8}-C_{0,2} dengan variasi waktu *milling*



Gambar 4. Kurva konduktansi cuplikan komposit Fe_{0,8}-C_{0,2} dengan variasi waktu *milling*

Pada Gambar 4 ditunjukkan nilai konduktansi, dimana nilai tersebut naik seiring dengan pertambahan waktu *milling*, kecuali untuk waktu *milling* 25 jam. Hal ini dapat dijelaskan dari pola grafik porositas terhadap waktu *milling* dari bahan karbon produk *milling* yang diukur dengan teknik BET yang mencapai nilai maksimum untuk cuplikan 25 jam^[7]. Pada komposit Fe_{0,8}-C_{0,2} hasil *milling* selama 30 menit, nilai konduktansi lebih rendah dari 4,5 jam, karena hasil *milling* masih belum merata. Konduktansi (G) pada komposit Fe_{0,8}-C_{0,2} hasil *milling* selama 25 jam menunjukkan kemampuan cuplikan mengalirkan muatan listrik yang rendah, hal ini terjadi karena memiliki nilai porositas dari paling tinggi^[5]. Konduktansi (G) pada komposit Fe_{0,8}-C_{0,2} hasil *milling*

selama 50 jam menunjukkan kemampuan cuplikan untuk mengalirkan muatan listrik, ditandai dengan besarnya nilai konduktansi, dimana hal ini menunjukkan bahwa bahan tersebut mampu mengkonduksikan arus dengan baik. Arus listrik yang melewati sebuah bahan selalu berhubungan dengan medan magnet di sekitarnya. Kuatnya medan magnet yang dihasilkan sebanding dengan banyaknya arus pada bahan FeC tersebut.

KESIMPULAN

Penambahan 1% berat MWNT dengan kemurnian 95% dan proses milling sampai 50jam tidak berpengaruh pada struktur kristal komposit $Fe_{0,8}-C_{0,2}$. Namun demikian sifat konduktansi dan magnetoresistance bahan meningkat dengan bertambahnya waktu milling optimal 50 jam, yang dapat diduga berkaitan dengan ukuran butiran dari Fe dan C. Sedangkan besaran magnetisasi M_r , menurun dengan lama waktu milling dan paling kecil untuk cuplikan pasca milling 25 jam yang dapat dikaitkan dengan tingkat ter-coatingnya partikel Fe oleh bahan karbon dan porositas bahan karbon. Namun demikian studi lanjut dengan pengamatan menggunakan teknik TEM layak untuk dilakukan untuk memastikan ukuran dan pola pada komposit Fe-C yang ditambahkan sedikit MWNT.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih juga kami sampaikan kepada Bapak Iman Kuntoro selaku Kepala Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN yang telah memberikan kesempatan dan kepercayaan kepada kami dalam melaksanakan penelitian ini, Bapak Salim Mustofa yang telah memberikan masukan dalam melaksanakan penelitian dan penyelesaian makalah ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Wang, X. *et al.* 2009. „Fabrication of Ultralong and Electrically Uniform Single-Walled Karbon Nanotubes on Clean Substrates”. *Nano Letters* 9 (9), page : 3137–3141.
- [2] Wisnu Ari Adi, Setyo Purwanto, Salim Mustofa dan Engkir Sukirman. 2009. *Indonesian Journal of Material Science*, 10 (3), page : 292-296.
- [3] R. Martel, T. Schmidt, H. R. Shea, T. Hertel, and Ph. Avourisa. 1998. „Single-and multi-wall karbon nanotube field-effect transistors”. *Applied Physical Review Letters* 73 (5), page : 631–634.
- [4] Cumings, John; Zettl, A. 2000. „Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Karbon Nanotubes”. *Science* 289 (5479), page : 602–604.
- [5] Ying Chen, JF Gerald, Lewis T Chadderton, Laurent Chaffron. 1999. „Nanoporous karbon Produce by ball milling”. *Applied Physical Review Letters* 74 (19), page : 2782–2784.
- [6] Liu, Q. *et al.*, Qingfeng; Ren, Wencai; Chen, Zhi-Gang; Yin, Lichang; Li, Feng; Cong, Hongtao; Cheng, Hui-Ming. 2009. „Semiconducting properties of cup-stacked karbon nanotubes”. *Karbon* 47 (3), page : 731–736.
- [7] Salim Mustofa. 2009. Laporan Triwulan, Kelompok Sensor Nano Komposit.

RIWAYAT PENULIS

Mashadi, lahir di Pati, 23 Maret 1971, setelah menamatkan Strata-1 (S-1) Elektro di Universitas Indonesia kemudian mengikuti dan menyelesaikan Strata-2 (S-2) Fisika Instrumentasi, Universitas Indonesia. Saat ini bekerja sebagai Peneliti di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir BATAN, Puspiptek Serpong BANTEN.

APPROXIMATION OF GINZBURG – LANDAU EQUATIONS IN TYPE II SUPERCONDUCTIVITY

Andika Widya Pramono dan Anton Suryantoro

Research Center for Metallurgy (P2M) – Indonesian Institute of Sciences (LIPI)

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang 15314

E - mail: andika_pram@yahoo.com; a7080584@yahoo.com

Masuk tanggal : 06-09-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PENDEKATAN PERSAMAAN GINZBURG – LANDAU DALAM SUPERKONDUKTIFITAS TIPE II.

Makalah ini membahas tentang persamaan Ginzburg-Landau (GL) yang diaplikasikan pada material superkonduktor tipe II. Untuk menyederhanakan situasi, mobilitas vorteks diminimalisir dengan melakukan *pinning*. Faktor *pinning* dimasukkan ke dalam persamaan GL. Dalam hal ini kondisi kesetimbangan pada teori GL berhubungan dengan titik kritis pada fungsional energi-bebas Helmholtz. Model ini kemudian dijustifikasi oleh teori mikroskopis Bardeen – Cooper – Schrieffer (teori BCS), dengan memasukkan kerapatan lokal dari pasangan elektron superkonduktif ”pasangan Cooper”. Untuk kondisi vorteks dinamis, teori yang dipakai menggunakan pendekatan tipe-Schrödinger digabung dengan persamaan tipe-Maxwell yang melahirkan model Schrödinger -Ginzburg-Landau (SGL) serta fungsional Ginzburg-Landau yang bergantung kepada waktu. Pada akhirnya, fenomena efek Meissner, di mana medan magnet dikeluarkan dari bahan superkonduktor, juga diakomodasi ke dalam persamaan.

Kata kunci : Superkonduktifitas, Superkonduktor tipe II, Persamaan Ginzburg – Landau, Pinning, Efek Meissner

Abstract

APPROXIMATION OF GINZBURG – LANDAU EQUATIONS IN TYPE II SUPERCONDUCTIVITY. *The Ginzburg-Landau (GL) equation is applied for the type II superconducting materials. To simplify the complex situation, the mobility of vortices is firstly reduced by pinning them. The pinning term is then introduced into the equation. An equilibrium state in GL theory corresponds to a critical point of the Helmholtz free-energy functional. The model has been justified by the microscopic theory of Bardeen – Cooper – Schrieffer (BCS theory), by introducing the local density of superconducting electron pairs, called “Cooper pairs”. For the dynamic condition of vortices, the theory uses Schrödinger-type dynamics for the order parameter coupled to a Maxwell-type equation for the magnetic field potential leading to the Schrödinger -Ginzburg-Landau (SGL) model as well as time-dependent Ginzburg Landau (TDGL) functional. Finally the diamagnetism of Meissner effect, of which the magnetic field is expelled from the superconductor, is also accommodated.*

Keywords : Superconductivity, Type II superconductor, Ginzburg – Landau equation, Pinning, Meissner effect

INTRODUCTION

The interior of a bulk superconductor cannot be penetrated by a weak magnetic field, a phenomenon known as the Meissner effect. When the applied magnetic field becomes too large, superconductivity breaks down. Superconductors can be divided into two types according to how this breakdown occurs. In type-I superconductors, superconductivity is abruptly destroyed via

a first order phase transition when the strength of the applied field rises above a critical value H_c . This type of superconductivity is normally exhibited by pure metals, e.g. aluminum, lead, and mercury. Depending on the demagnetization factor, one may obtain an intermediate state. This state, first described by Lev Landau, is a phase separation into macroscopic non-superconducting and superconducting

domains. For type-I superconductors in sufficiently low magnetic fields the material is in the superconducting state, and the field is excluded from the interior of the sample except in thin boundary layers (this effect is known as the Meissner effect). However, there is a critical magnetic field H_c , above which the material will revert to the normally conducting (normal) state, and the magnetic field will penetrate it fully.

This behavior is different from type-II superconductors which exhibit two critical magnetic fields. The first, lower critical field occurs when magnetic flux vortices penetrate the material but the material remains superconducting outside of these microscopic vortices. When the vortex density becomes too large, the entire material becomes non-superconducting; this corresponds to the second, higher critical field.

In type-II superconductors this critical magnetic field splits into a lower critical field, H_{c1} and an upper critical field H_{c2} . For magnetic fields below H_{c1} the material is in the superconducting state and the field is excluded from the interior, while for magnetic fields above H_{c2} the material is in the normal state and the field penetrates it fully. For magnetic fields between H_{c1} and H_{c2} a third state exists, known as the “mixed state”, in which there is a partial penetration of the magnetic field into the superconducting material, which occurs by means of thin filaments of non-superconducting material carrying magnetic flux (“flux tubes”) and circled by a vortex of superconducting current (hence these filaments are often referred to as vortices).

At the time that Ginzburg and Landau proposed their theory, it was thought that the transition between the superconducting and normal phases is always accompanied by positive surface energy, so that the minimum energy principle would lead to relatively few such transitions in a sample

of material. Indeed, this agreed with experimental observations in what is now known as type I superconductors. Then, in 1957, Abrikosov investigated what would happen if the surface energy accompanying phase transitions was negative. The (Ginzburg – Landau) GL theory then predicts that, in order to minimize the energy, there would be relatively many phase transitions in a material sample, and that indeed the normal and superconducting state could coexist in what is known as the mixed state. About ten years later, such type II superconductors were observed experimentally. It is another remarkable feature of the GL theory that it allowed for such materials, even before their existence was known. From a technological standpoint, type II superconductors are the ones of greatest interest, mainly because they can retain superconductivity properties in the presence of large applied magnetic fields. Due to the extremely low temperature necessary for known materials, e.g., metals, to become superconducting, their practical usefulness was very limited and therefore general interest in superconductivity waned. However, after the recent advances in cryogenics and, even more so, after the recent discovery of high-temperature superconductors, there has naturally been a resurgence in interest. One question that arises is the applicability of the GL theory, or some variant of it, to high-temperature superconductors. In this regard, no general consensus has been reached. Our short introduction by no means does justice to the history nor do we intend to give a full description of even the GL theory^[1-2].

THE GINZBURG – LANDAU MODEL

The starting point for our discussion of models of superconductivity is the Ginzburg-Landau equations. In their 1950 paper Ginzburg & Landau introduced the complex superconducting order parameter

Ψ , which is such that $|\Psi|^2$ represents the number density of superconducting charge carriers (Cooper pairs). The need for Ψ to be complex is associated with the macroscopic quantum nature of superconductivity; Ψ can be thought of as an averaged macroscopic wavefunction of the superconducting electrons. The ultimate justification for a complex order parameter came in 1957, when Gor'kov demonstrated that the Ginzburg-Landau equations could be derived as a limit of the microscopic theory of Bardeen - Cooper - Schrieffer (BSC).

We consider a superconductor material occupying a domain $\Sigma \subset \mathbb{R}^3$, in a uniform exterior magnetic fields $H_0 e_3$. The state of the superconductor is characterized by a complex order parameter Ψ (defined on Σ) such that $|\Psi|^2$ represents the number density of superconducting electrons, which may be thought of as a kind of “macroscopic wavefunction”, and the magnetic vector potential A , which is such that the magnetic field is given by $H = \text{curl}A$. In the theory introduced by Ginzburg and Landau the equilibrium state of the superconductor is given by the minimiser of the Ginzburg and Landau energy [3-4]:

$$\begin{aligned} \varepsilon = \int_{\Sigma} \left| \left(\frac{1}{\kappa} \nabla - iA \right) \Psi \right|^2 + \frac{(|\Psi|^2 - 1)^2}{2} + \\ |\text{curl}A - H_0 e_3|^2 dV + \\ \int_{\mathbb{R}^3 \setminus \Sigma} |\text{curl}A - H_0 e_3|^2 dV \end{aligned} \quad (2.1)$$

THE GINZBURG – LANDAU MODEL WITH A PINNING TERM

In most technological applications superconductors are required to carry a transport current. The interaction of this current with the current circling a vortex causes the vortex to move (this is often considered to be the result of the “Lorentz

force” on the magnetic flux line carried by the vortex due to the transport current). The motion of the vortex dissipates energy, leads to an electric field, and hence a nonzero resistivity, and is therefore undesirable. In practice attempts are made to “pin” vortices at certain sites in the material in order to impede their motion. It is found that any form of inhomogeneity (for example impurities, dislocations or grain boundaries) will help to pin vortices. Such impurities have the effect of impeding locally the ability of the material to become superconducting. A popular way of modelling this inhomogeneity in the Ginzburg-Landau framework is to allow the equilibrium density of superconducting electrons to vary spatially.

Recall that in the framework of the Ginzburg – Landau theory, the state of the material is completely described by a vector potential A and a complex-valued function u , which can be thought of as a wave-function of the superconducting electrons, and is nondimensionalized such that $|u| \leq 1$. The type of material is characterized by the Ginzburg – Landau parameter κ and the case of type II, κ is large so that we define $\varepsilon = 1/\kappa$, which will be small. The energy is the following:

$$\begin{aligned} J_{\varepsilon}(u, A) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} |(\nabla - iA)u|^2 + \\ \frac{1}{2\varepsilon^2} (\alpha_{\varepsilon}(x) - |u|^2)^2 + |h - h_{\text{ex}}|^2 \end{aligned} \quad (3.1)$$

Here, Ω is the domain occupied by the superconductor, $h = \text{curl}A$ is the magnetic field and h_{ex} is the exterior magnetic field which is constant in our problem. A common simplification is to restrict to a two-dimensional problem corresponding to an infinite cylindrical domain of section $\Omega \subset \mathbb{R}^2$ (smooth and simply connected), for an applied field parallel to the axis of the cylinder. Then $A : \Omega \mapsto \mathbb{R}^2$, h is real –

valued and all the quantities are translation invariant^[5].

THE GINZBURG – LANDAU MODEL OF SUPERCONDUCTIVITY

In the Ginzburg-Landau theory of phase transition, the state of a superconductor is described by a complex – valued order parameter ψ and a real vector – valued vector potential A . The order parameter can be thought as the wave function for the center-of-mass motion of the “superelectrons” (Cooper pairs), whose density is $\eta_s = |\psi|^2$. The vector potential determines the magnetization, which is the difference between the induced magnetic field $B = \nabla \times A$ and the applied magnetic field H .

An equilibrium state corresponds to a critical point of the Helmholtz free-energy functional. In the Ginzburg-Landau theory, this functional is given by the expression

$$E_0[\psi, A] = \int_{\Omega} \left[\left(\frac{i}{\kappa} \nabla + A \right) \psi \right]^2 + \frac{1}{2} (1 - |\psi|^2)^2 + |\nabla \times A - H|^2 \right] dx + \int_{\partial\Omega} \gamma \left| \frac{i}{\kappa} \psi \right|^2 d\sigma(x) \quad (4.1)$$

Here, Ω is the region occupied by the superconductor; we assume that Ω is a bounded domain in \mathfrak{R}^n ($n = 2$ or $n = 3$), with boundary $\partial\Omega$. The vector potential A and the applied magnetic field H take their values in \mathfrak{R}^n . The (dimensionless) Ginzburg-Landau parameter κ is the ratio of the characteristic length scales for the vector potential and the order parameter. The functional γ is defined on $\partial\Omega$, and $\gamma(x) \geq 0$ for $x \in \partial\Omega$. As usual, $\nabla \equiv \text{grad}$, $\nabla \times \equiv \text{curl}$, $\nabla \cdot \equiv \text{div}$, and $\nabla^2 = \nabla \cdot \nabla \equiv \Delta$; i is the imaginary unit.

The Ginzburg-Landau model was introduced in the fifties by Ginzburg and Landau as phenomenological model of superconductivity. In this model, the Gibbs energy of superconducting material,

submitted to external magnetic fields is in a suitable normalization,

$$J(u, A) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} |\nabla_A u|^2 + \frac{\kappa^2}{2} (1 - |u|^2)^2 + \int_{\mathfrak{R}^3} |h - h_{ex}|^2 \quad (4.2)$$

Here, Ω is the domain occupied by the superconductor, κ is a dimensionless constant (the Ginzburg-Landau parameter) depending only on characteristic lengths of the material and of temperature. h_{ex} is the applied magnetic field, $A : \Omega \mapsto \mathfrak{R}^3$ is the vector – potential, and the induced magnetic field in the material is $h = \text{curl} A$. $\nabla_A = \nabla - iA$ is the associated covariant derivative. The complex-valued function u is called the “order-parameter”. It is a pseudo-wave function that indicates the local state of the material. There can be essentially two phases in a superconductor: $|u(x)| \simeq 0$ is the normal phase, $|u(x)| \simeq 1$, the superconducting phase. The Ginzburg - Landau model was based on Landau’s theory of phase – transitions. Since then, the model has been justified by the microscopic theory of Bardeen – Cooper – Schrieffer (BCS theory). $|u(x)|$ is then understood as the local density of superconducting electron pairs, called “Cooper pairs”, responsible for the superconductivity phenomenon^[6].

A common simplification, that we make, is to restrict to the two-dimensional model corresponding to a infinite cylindrical domain of section $\Omega \subset \mathfrak{R}^2$ (smooth and simply connected), when the applied field is parallel to the axis of the cylinder, and all the quantities are translation-invariant. The energy – functional then reduces to

$$J_{\varepsilon}(u, A) = \frac{1}{2} \int_{\Omega} |\nabla_A u|^2 + |h - h_{ex}|^2 + \frac{\kappa^2}{2} (1 - |u|^2)^2 \quad (4.3)$$

Then $A : \Omega \mapsto \mathfrak{R}^2$, h is real-valued, and h_{ex} is just a real parameter. The Ginzburg-

Landau equation associated to this functional are

$$(G.L.) \begin{cases} -\nabla^2_{Au} = \kappa^2 u (1 - |u|^2) \\ -\nabla^\perp h = \langle iu, \nabla_{Au} \rangle \end{cases} \quad (4.4)$$

with the boundary conditions

$$\begin{cases} h = h_{ex} & \text{on } \partial\Omega \\ \langle \nabla u - iAu, n \rangle = 0 & \text{on } \partial\Omega \end{cases} \quad (4.5)$$

(Here ∇^\perp denotes $(-\partial_{x_2}, \partial_{x_1})$ and $\langle \cdot, \cdot \rangle$ denotes the scalar-product in \mathfrak{R}^2 .) One can also notice that the problem is invariant under the gauge-transformations:

$$\begin{cases} u \rightarrow ue^{i\Phi} \\ A \rightarrow A + \nabla\Phi \end{cases} \quad (4.6)$$

where $\Phi \in H^2(\Omega, \mathfrak{R})$. Thus, the only quantities that are physically relevant are those that are gauge invariant, such as the energy J , the magnetic field h , the current $j = \langle iu, \nabla_{Au} \rangle$, the zeros of u . We saw in [S1, SS1] that, up to a gauge-transformation, the natural space over which to minimize J is $\{(u, A) \in H^1(\Omega, C) \times H^1(\Omega, \mathfrak{R}^2)\}$.

DYNAMIC GINZBURG-LANDAU EQUATIONS

Our model for a dynamic theory of superconductivity uses Schrödinger-type dynamics for the order parameter coupled to a Maxwell-type equation for the magnetic field potential. This Schrödinger-Ginzburg-Landau (SGL) model was first proposed in based on arguments of R. Feynman. The SGL equations retain gauge invariance and can be viewed as a model for charged superfluids and other Bose-Einstein condensates which are coupled to Maxwell-type equations, such as in neutron stars. In addition to u and A there

is an electric field potential Φ such that $E = \partial_t A + \nabla\Phi$ for the induced electric field E . The SGL system consists of

$$\begin{aligned} \frac{1}{i}(\hbar\partial_t u + ie\Phi u) &= D(\hbar\nabla - ieA)^2 u + u(\beta|u|^2 + \alpha) \\ \beta^2 \partial_t (\partial_t A + \nabla\Phi) &+ \delta(\partial_t A + \nabla\Phi) \\ &= -\text{curl}B + 2\tau \left(iu \left(\frac{\hbar}{2e} \nabla - iA \right) \right) \end{aligned} \quad (5.1)$$

where τ and D are microscopic parameters and v^{-1} measures the conductivity of normal electrons. δ measures the normal conductivity of the medium, and superconducting alloys have δ of the order 10^{-3} , and β^2 measures relativistic effects and is of the order $10^{-9} \sim 10^{-11}$. Since it would take an extremely long time to feel the effects of the β^2 term (far beyond the time frame of the asymptotics that follow), we set $\beta^2 = 0$. Suitably nondimensionalizing the SGL equations, we have

$$\frac{1}{i}(\partial_t u + i\Phi u) = (\nabla - iA)^2 u + \kappa^2 u (1 - |u|^2) \quad (5.2)$$

$$\delta(\partial_t A + \nabla\Phi) = -\text{curl}B + (iu, (\nabla - iA)u) \quad (5.3)$$

for δ small. The unusual coupling of a nonlinear Schrödinger equation to a parabolic equation for the magnetic field potential results in rather nontrivial behavior. When the electromagnetic field is not present, the equations become a nonlinear Schrödinger equation

$$\frac{1}{i} \partial_t u = \Delta u + \kappa^2 u (1 - |u|^2) \quad (5.4)$$

and is sometimes referred to as the Gross-Pitaevskii equation, especially in the context of the theory of superfluids.

A more widely studied dynamic model of superconductivity, called the time-dependent Ginzburg-Landau (TDGL) equations, can be formally derived from microscopic quantum theory and are sometimes referred to as the Gorkov-

Eliashburg equations. The TDGL equations are

$$\begin{aligned} \hbar \partial_t u + ie\Phi u &= D(\hbar \nabla - ie\mathbf{A})^2 u + u(\beta|u|^2 + \alpha) \\ \partial_t \mathbf{A} + \nabla \Phi &= -v \text{curl} B + \\ &2\tau \left(iu, \left(\frac{\hbar}{2e} \nabla - i\mathbf{A} \right) u \right) \end{aligned} \quad (5.5)$$

The TDGL equations are essentially a gradient flow of the Ginzburg-Landau functional

$$\begin{aligned} G(u, A) &= \frac{1}{2} \int_{\Omega} |\nabla u - iAu|^2 + |\text{curl} A - H_0|^2 + \\ &\frac{\kappa^2}{2} (1 - |u|^2)^2 dx \end{aligned} \quad (5.6)$$

that preserves a gauge symmetry. After a suitable nondimensionalization we have the equations^[7].

$$\partial_t u + i\Phi u = (\nabla - i\mathbf{A})^2 u + \kappa^2 u (1 - |u|^2) \quad (5.7)$$

$$\partial_t \mathbf{A} + \nabla \Phi = -\text{curl} B + (iu, (\nabla - i\mathbf{A})u) \quad (5.8)$$

SUPERCONDUCTIVITY AND GAUGE INVARIANCE OF THE GINZBURG-LANDAU EQUATIONS

The most outstanding property of a superconductor is the complete disappearance of the electrical resistivity at some low critical temperature T_c , which is characteristic of the material. However, there exists a second effect which is equally meaningful. This phenomenon, called Meissner effect, is the perfect diamagnetism. In other words, the magnetic field is expelled from the superconductor, independently of whether the field is applied in the superconductive state (zero-field-cooled) or already in the normal state (field-cooled).

In the London theory it is assumed that the supercurrent J_s inside the superconductor is related to the magnetic

field H by the constitutive equation $\nabla_x \Lambda J_s = -\mu H$ where $\Lambda(x)$ is a scalar coefficient characteristic of the material and μ is the magnetic permeability. The equation $\nabla_x \Lambda J_s = -\mu H$ is able to describe both the effects of superconductivity, namely the complete disappearance of the electrical resistivity and the Meissner effect.

An important step in the phenomenological description of superconductivity was the Ginzburg-Landau theory, which describes the phase transition between the normal and the superconducting state.

Landau argued that this transition induces a sudden change in the symmetry of the material and suggested that the symmetry can be measured by a complex-valued parameter, called order parameter. The physical meaning of ψ is specified by saying that $f^2 = |\psi|^2$ is the number density, n_s, ψ of superconducting electrons. Hence $\psi = 0$ means that the material is in the normal state, i.e. $T > T_c$ while $|\psi| = 1$ corresponds to the state of a perfect superconductor ($T = 0$).

There must exist a relation between ψ and the absolute temperature T and this occurs through the free energy e . If the magnetic field is zero, at constant pressure and around the critical temperature T_c the free energy e_0 is written as

$$e_0 = -\alpha(T)|\psi|^2 + b(T)|\psi|^4 \quad (6.1)$$

where higher-order terms in $|\psi|^4$ are neglected, so that the model is valid around the critical temperature T_c for small values of $|\psi|$.

Suppose that the superconductor occupies a bounded domain Ω , with regular boundary $\partial\Omega$ and denote by \mathbf{n} the unit outward normal to $\partial\Omega$. If a magnetic

field occurs, then the free energy of the material is given by ^[8]

$$\int_{\Omega} e(\psi, T, H) dx = \int_{\Omega} [e_0(\psi, T) + \mu H^2 + \frac{1}{2m_*} |-i\hbar\nabla\psi - e_*A\psi|^2] dx - \int_{\partial\Omega} AxH_{ex} \cdot nd\alpha \quad (6.2)$$

CRITICAL MAGNETIC FIELDS

There are three main critical values of h_{ex} or *critical fields* H_{c1} , H_{c2} , and H_{c3} , for which phase-transitions occur. Below the first critical field, which is of $O(\log \varepsilon)$ (as first established by Abrikosov), the superconductor is everywhere in its superconducting phase $|u| \sim 1$ and the magnetic field does not penetrate (this is called the Meissner effect or Meissner state). At H_{c1} , the first vortice(s) appear. Between H_{c1} and H_{c2} , the superconducting and normal phases (in the form of vortices) coexist in the sample, and the magnetic field penetrates through the vortices. This is called the *mixed state*. The higher $h_{ex} > H_{c1}$, the more vortices there are. Since they repel each other, they tend to arrange in these triangular Abrikosov lattices in order to minimize their repulsion. Reaching $H_{c2} \sim \frac{1}{\varepsilon^2}$, the vortices are so densely packed that they overlap each other, and at H_{c2} a second phase transition occurs, after which $|u| \sim 0$ inside the sample, i.e. all superconductivity in the bulk of the sample is lost.

In the interval $[H_{c2}, H_{c3}]$ however, superconductivity persists near the boundary, this is called *surface superconductivity*. Above $H_{c3} = O\left(\frac{1}{\varepsilon^2}\right)$ (defined in decreasing fields), the sample is completely in the normal phase $u \equiv 0$, the magnetic field completely penetrates,

and decreasing the field below H_{c3} , surface superconductivity is observed.

Type I and type II superconductors have another distinguishing feature, the magnetic fields at which the Meissner effect takes place. A type I superconductor will display the Meissner effect until a critical external field B_{cI} destroys the superconducting state. A type II superconductor will display the Meissner effect until a critical field B_{cII} when vortices start to form and allow part of the field to penetrate it. Increasing the magnetic field strength further will create more and more vortices until there are so many superconductivity is destroyed.

Now consider a type II superconductor, there are both energy gradients and magnetic field inside the superconductor. We use the energy of a vortex we calculated earlier and this time the magnetic field inside the vortex B_{int} couples with the external field B_{ext} through the interaction term.

$$E_{vortex} = \frac{\pi\hbar^2}{m} \frac{v}{u} \log\left(\frac{\Lambda}{\xi}\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{\hbar c}{q\lambda}\right)^2 - \int dx^2 \frac{B_{int} \cdot B_{ext}}{8\pi} \quad (7.1)$$

The last term can be simplified as this integral is the flux quantization, $\int dx^2 B_{int} = 2\pi \frac{\hbar c}{q}$. The energy $E = 0$ is when a vortex will first form inside the superconductor^[9-10].

$$B_{cII} = \frac{4\pi\hbar qv}{mcu} \left(\frac{1}{4} + \frac{1}{\pi} \log\left(\frac{\Lambda}{\xi}\right) \right) \quad (7.2)$$

CONCLUSION

In the GL theory, the density of superconducting charge-carriers, and thus the order parameter, is allowed to be spatially varying. Then, another

consequence of the interpretation of ψ as a wave-function is the existence of a kinetic energy density associated with spatial variations of ψ that must be accounted for in the free energy density. Variations in the order parameter should penalize the energy, so that it is natural to add to the free energy density a term proportional to $|\nabla\psi|^2$.

Finally we note that in our analysis the equilibrium density of superconducting electrons was always strictly positive. It remains an interesting open question to study the effects of allowing the coefficient of f in Equation

$$-\frac{\partial f}{\partial t} + \nabla^2 f = \frac{1}{\epsilon^2} (f^3 - \alpha(x)f + f|Q|^2)$$

to be positive, so that the equilibrium density of superconducting electrons is zero; our law of motion suggests that the pinning force will be an order of magnitude in κ stronger in this case.

They must be of the form $(\psi_0 A_0, 0)$, where $(\psi_0 A_0)$ is a solution of the time-independent GL equation. We have also shown that a weak solution of the TDGL equation in the “ $\phi = -\omega(\nabla \cdot A)$ ” gauge ($\omega > 0$) defines a weak solution of the time-independent GL equations in the limit of large times.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors wish to thank:

1. Deputy of Science and Technology Resources - State Ministry of Research and Technology – Republic of Indonesia,
2. Institute for Nano Science and Design - Osaka University, and
3. Department of Physics – Graduate School of Science – Osaka University for the financial support and the training facilities for modeling/simulation. This paper is one of the expected outcomes from the modeling/simulation training which

was held on September 5 – 9, 2011 at the Osaka University – Japan.

REFERENCES

- [1] Landau, L.D. 1984. *Electrodynamics of Continuous Media*. 8. Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-2634-8.
- [2] Tinkham, M. 1996. *Introduction to Superconductivity, Second Edition*. New York, NY: McGraw-Hill. ISBN 0486435032.
- [3] H.Kleinert. 2005. „Order of superconductive phase transition”. *Condensed Matter Physics*, Vol. 8, No. 1(41), page : 75–86.
- [4] J.J. Betourasa, V.A. Ivanovb, and F.M. Peeters. 2003. „Ginzburg-Landau theory and effects of pressure on a two-band superconductor : application to MgB2”. *Eur. Phys. J. B* 31, page : 349–354.
- [5] A. Aftalion and S. J. Chapman. 2000. „Asymptotic Analysis of a Secondary Bifurcation of the One-Dimensional Ginzburg-Landau Equations of Superconductivity”. *SIAM J. APPL. MATH.* Vol. 60, No. 4, page : 1157–1176.
- [6] Qian Du and Lili Ju. 2004. „Approximations of a Ginzburg – Landau Model for Superconducting Hollow Spheres Based on Spherical Centroidal Voronoi Tessellations”. *Mathematics of Computation*, Volume 74, Number 251, page : 1257–1280
- [7] Zhiming Chen and Shibin Dai. 2001. “Adaptive Galerkin Methods with Error Control for a Dynamical Ginzburg–Landau Model in Superconductivity”. *SIAM J. NUMER. ANAL.* Vol. 38, No. 6, page : 1961–1985
- [8] H. T. C. Stoof. 1993. „Time Dependent Ginzburg–Landau Theory for a Weak Coupling Superconductor”. *Physical Review B*, Vol. 47, page : 13.

- [9] Qiang Du. 2005. „Numerical Approximations of the Ginzburg–Landau Models for Superconductivity”. *Journal Mathematical Physics* 46, 095109.
- [10] Jonathan Chapman, Qiang Du, and Max D. Gunzburger. 1995. „On the Lawrence-Doniach and Anisotropic Ginzburg–Landau Models for Layered Superconductors”. *SIAM J. APPL. MATH.* Vol. 55, No. 1, page : 156-174.

ABOUT AUTHORS

Andika Widya Pramono, born in Jakarta at March 13th 1970. Bachelor and Master degree in materials science and engineering from Wayne State University, Detroit – USA on 1992 and 1993. Doktor der ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing) in Werkstoffkunde und Materialwissenschaften from Institut fuer Metallkunde und Metallphysik – RWTH Aachen – Germany on 2000. Present, Director of Research Centre for Metallurgy Indonesian Institute of Sciences.

PROSES DEFORMASI SANGAT TINGGI (*SEVERE PLASTIC DEFORMATION*) TERHADAP PADUAN Al-5052 HASIL ANILING

Ika Kartika

Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI
Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang 15314
E - mail : pepeng2000@yahoo.com

Masuk tanggal : 10-10-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PROSES DEFORMASI SANGAT TINGGI (*SEVERE PLASTIC DEFORMATION*) TERHADAP PADUAN Al-5052 HASIL ANILING. Proses deformasi sangat tinggi adalah teknologi yang digunakan untuk menghasilkan ukuran butir sampai dengan skala nano (≤ 100 nm). Dalam penelitian ini proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP (*equal channel angular pressing*) telah dilakukan terhadap material paduan aluminium (Al-5052) hasil proses aniling. Proses aniling dilakukan untuk memunculkan presipitat dalam paduan tersebut. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melihat pengaruh presipitat dalam paduan Al-5052 terhadap sifat mekanik paduan setelah proses deformasi sangat tinggi (*severe plastic deformation*) dengan ECAP. Proses aniling bervariasi dilakukan pada temperatur 150 °C selama 24 jam, 175 °C selama 24 jam dan 200 °C selama 24 jam. Teknik ECAP dilakukan pada rute A dengan jumlah deformasi sebanyak 8 pas. Beberapa pengujian untuk melihat pengaruh struktur mikro yang dihasilkan terhadap sifat mekanik paduan Al-5052 adalah metalografi dengan mikroskop optik dan SEM (*scanning electron microscope*), uji keras dengan metoda Brinell, analisis unsur dengan SEM-EDS (*scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy*) dan uji tarik. Hasil proses deformasi sangat tinggi setelah aniling menunjukkan bahwa peningkatan sifat mekanik terjadi dalam paduan seiring dengan meningkatnya jumlah pas deformasi yang dilakukan. Peningkatan kekuatan setelah proses deformasi juga dikarenakan terbentuknya sub butir equiaksial (*equiaxed subgrain*) dalam butir dan partikel-partikel presipitat Mg_2Si + Mg_2Al_3 yang menjadi penghalang dari pergerakan dislokasi dalam paduan Al-5052.

Kata kunci : Proses deformasi plastis sangat tinggi, Teknik ECAP (equal channel angular pressing), Paduan Al-5052, Proses aniling, Presipitat, Sub-butir equiaksial

Abstract

SEVERE PLASTIC DEFORMATION PROCESS OF ANNEALED Al-5052 ALLOY. Severe plastic deformation is a technology that has been used to obtain grain size into nano grade scale (≤ 100 nm). In this study, severely plastic deformation by equal channel angular pressing (ECAP) was conducted in the annealed of aluminum magnesium alloy (Al-5052). Annealing was done leading to form precipitates in the alloy. The aim of this study is investigated mechanical properties of this alloy after severely plastic deformation by ECAP and the influent of precipitates that was formed into those properties. Various annealing processes were treated in the Al-5052 alloy at various temperatures of 150 °C-24h for sample A, 175 °C-24h for sample B and 200 °C-24 h for sample C. The route of ECAP was concerned on A route with 8 numerous of deformation pases. Several examinations were carried out to observe the influent of microstructures and mechanical properties that was obtained after ECAP, such as metallography by using optical microscopy and SEM (*scanning electron microscope*), Brinell hardness test, chemical analysis by SEM-EDS (*scanning electron microscope-energy dispersive spectroscopy*) and tensile test. Severely plastic deformations after annealing show that mechanical properties increase with increasing number of pas deformation in this alloy. Strength improve after severely plastic deformation due to several formations of equiaxed sub-grains in the interior grains and $FeCrSiAl$, Mg_2Si , Mg_2Al_3 precipitations as a barrier for dislocations motion in the Al-5052 alloy.

Keywords : Severe plastic deformation, ECAP technique (equal channel angular pressing), Al-5052 alloy, Precipitate, Equiaxed sub-grain

PENDAHULUAN

Salah satu teknologi yang mendapat perhatian menarik dalam beberapa tahun terakhir ini diantaranya adalah teknologi proses deformasi plastis sangat tinggi dengan ECAP/E (*equal channel angular pressing or extrusion*) yang diaplikasikan pada logam murni seperti titanium, tembaga ataupun logam paduan. Proses ini lebih condong untuk menghasilkan ukuran butir berskala nano setelah dilakukan proses deformasi pada tingkat regangan yang sangat tinggi^[1-4]. Proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP sangat dipengaruhi oleh parameter-parameter sebagai berikut; jenis arah pas deformasi, jumlah pas deformasi, dan sudut belokan, dimana parameter-parameter tersebut mempengaruhi sifat mekanis material yang dideformasi. Rute pas deformasi yang digunakan antara lain; rute A dimana benda kerja tidak diputar setiap pergantian pas ($\theta=0^\circ$), rute B_A dimana benda kerja diputar 90° setiap pergantian pas kemudian dikembalikan lagi pada posisi semula ($\theta, \theta' = 0^\circ$), rute B_C dimana benda kerja diputar 90° setiap pergantian pas ($\theta=90^\circ$) dan rute C dimana benda kerja diputar 180° setiap pergantian pas ($\theta=180^\circ$)^[5].

Material yang dikembangkan dengan teknik ini akan memunculkan regangan dalam (*internal strain*) yang memiliki ketahanan yang luar biasa terhadap proses deformasi dan juga menghasilkan kerapatan dislokasi yang besar. Beberapa material bahkan memunculkan beberapa keuntungan lain seperti kekuatan dan keuletan tinggi, superplastisitas pada temperatur rendah dan laju regangan tinggi^[6-8]. Hal ini merupakan suatu prospek yang sangat menguntungkan bagi asosiasi industri pada umumnya.

Dalam paduan aluminium, paduan aluminium magnesium (Al-5052) merupakan paduan yang cocok untuk diperlakukan dengan ECAP, karena selain ringan, penambahan magnesium akan memberikan efek penurunan kecepatan

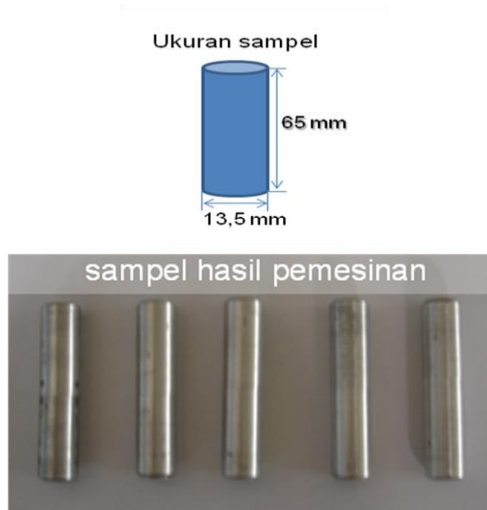
recovery. Penurunan kecepatan *recovery* memerlukan persyaratan berupa jumlah deformasi (*pas*) yang optimum dari deformasi yang dilakukan sehingga menghasilkan struktur yang homogen dan penurunan ukuran butir *equiaxed*^[9]. Selain itu, penambahan unsur Mg dalam paduan akan memberikan pengaruh dalam penurunan mobilitas dari dislokasi, menghasilkan *solid solution strengthening*, meningkatkan kekuatan material tanpa menurunkan keuletannya dan meningkatkan pembentukan *shear band* ketika proses deformasi dilakukan pada temperatur kamar^[10]. Aplikasi dari paduan Al-5052 adalah aluminium foil dengan kekuatan tinggi, struktur-struktur untuk aplikasi di laut, komponenomotif pada velg dan komponen-komponen arsitektur^[11].

Pada studi penelitian ini akan dilakukan proses deformasi sangat tinggi dari paduan Al-5052 dengan ECAP setelah dilakukan proses aniling. Paduan tersebut dipilih karena mampu dideformasi dengan ECAP sehingga akan menghasilkan paduan aluminium dengan kekuatan tinggi yang tidak membutuhkan proses pengerasan dengan *aging*, dimana proses ini biasa dilakukan terhadap paduan aluminium. Beberapa karakterisasi akan dilakukan untuk melihat adanya peningkatan sifat mekanis dan morfologi struktur mikro yang dihasilkan antara lain; pengujian kekerasan, uji tarik, metalografi dengan mikroskop optik dan SEM (*scanning electron microscope*) dan analisis kualitatif unsur dalam paduan dengan SEM-EDS (*energy dispersive spectroscopy*).

METODE PERCOBAAN

Paduan yang akan digunakan pada studi penelitian ini adalah paduan Al-5052 yang diperoleh dari pasaran dalam bentuk pelat lembaran dengan tebal 15 mm, lebar 40 mm dan panjang 220 mm. Pelat kemudian diproses dengan mesin untuk mendapatkan sampel berbentuk silinder dengan diameter 13,5 mm dan panjang 65 mm (Gambar 1).

Pinggiran dari area permukaan puncak dan bawah sampel dibentuk tidak bersudut untuk menghindari konsentrasi tegangan pada sampel tersebut ketika akan dilakukan proses deformasi plastis sangat tinggi dengan ECAP. Tabel 1 menunjukkan komposisi kimia paduan Al-5052 yang digunakan dalam penelitian ini.



Gambar 1. Ukuran sampel Al-5052 dan sampel hasil pemesinan yang digunakan untuk proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP

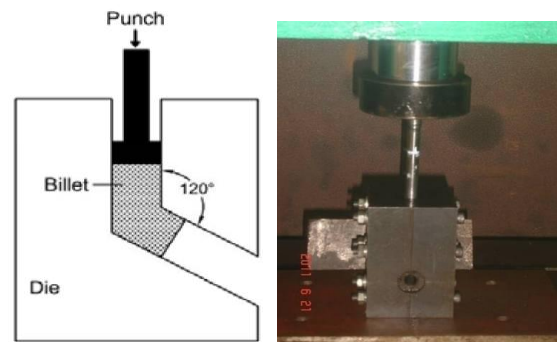
Sampel kemudian dihomogenisasi pada temperatur 500 °C selama 96 jam untuk menghilangkan tegangan sisa saat proses pemesinan serta untuk mendapatkan ukuran butir yang homogen. Setelah dilakukan homogenisasi, beberapa sampel dikenai proses aniling yang bervariasi. Proses aniling untuk sampel A adalah 150 °C selama 24 jam, sampel B pada temperatur 175 °C selama 24 jam dan sampel C dilakukan proses aniling pada temperatur 200 °C selama 24 jam.

Tabel 1. Komposisi paduan Al-5052 yang digunakan

Unsur % Berat	Mg	Si	Fe	Cr	Cu	Mn	Zn	V	Al
	2,66	0,13	0,27	0,23	0,001	0,006	0,012	0,007	sisa

Fasilitas untuk ECAP dilakukan dengan dua blok cetakan yang disatukan dari material baja perkakas SKD 11 hasil fabrikasi dan dilaku panas serta proses

nitriding untuk meningkatkan kekuatan material cetakan. Kemiringan cetakan untuk teknik ECAP yang dilakukan dalam penelitian ini adalah $\theta = 120^\circ - \psi = 7^\circ$ (Gambar 2a). Kedua blok cetakan tersebut dapat digabungkan dengan menggunakan 6 baut besar. Apabila kedua blok tersebut disatukan, maka akan membentuk cetakan dengan ukuran luar berkisar 150 x 90 x 50 mm. Punch atau penekan terbuat dari material HSS (*high strength steel*) yang dilaku panas. Gambar 2b menunjukkan blok cetakan yang sudah disatukan untuk ECAP. Bagian dalam cetakan telah dipoles menggunakan kertas ampelas sampai dengan 1200 grit sebelum cetakan disatukan. Blok cetakan kemudian diletakkan pada area penekanan dari mesin pres BMI tipe D dengan kapasitas penekanan maksimum mesin tersebut sebesar 100 ton. Penekanan dilakukan pada kisaran 7-10 ton. Jenis deformasi atau rute pas yang digunakan dalam penelitian ini adalah rute A yaitu sampel tidak diputar dalam setiap pergantian deformasi atau $\theta=0^\circ$. Jumlah pas deformasi yang dilakukan adalah 1 sampai dengan 8 pas deformasi terkecuali bila sampel mengalami retak. Sebelum proses deformasi dilakukan, sampel diberi pelumas untuk meminimalisir gesekan selama penekanan sehingga melancarkan proses deformasi yang dilakukan. Pelumas yang digunakan adalah *grease* yang biasa tersedia di pasaran.



Gambar 2. (a) Ilustrasi bagian dalam dies dengan sudut $\theta = 120^\circ - \psi = 7^\circ$, (b) Dies yang digunakan dalam penelitian ini dan *punch* yang ditempelkan pada bagian penekan dari mesin press

Pengujian kekerasan pada sampel Al-5052 hasil proses aniling dan deformasi sangat tinggi dengan ECAP dilakukan menggunakan metoda Brinell-HB10 dengan beban 62,5 kgf dan \varnothing indentor 2,5 mm. Uji keras dilakukan pada posisi melintang dari arah deformasi yang dilakukan. Preparasi pengujian kekerasan adalah sampel dipotong dengan diameter dan ketebalan 13,5 mm. Sampel kemudian diampelas menggunakan kertas amplas dengan kekasaran 400-1000 mesh.

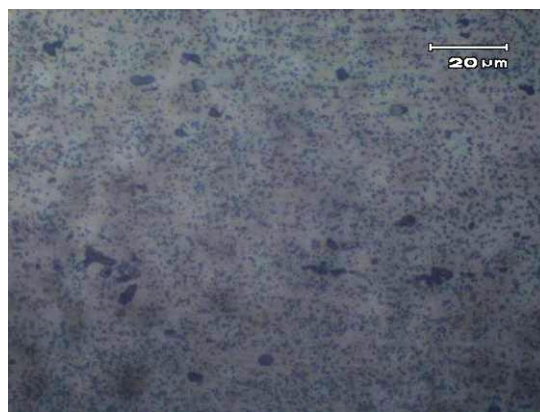
Pengujian metalografi dilakukan dengan mikroskop optik merk Olympus type PME dan SEM merk JEOL JSM 6390 A. Sampel hasil proses aniling dan deformasi kemudian dipotong pada posisi sejajar dengan proses deformasi yang dilakukan. Sampel dipotong untuk mendapatkan ukuran panjang 10 mm dan tebal 5 mm. Sampel kemudian dimounting, diampelas menggunakan kertas amplas kekasaran 400-1000 mesh, dan dilanjutkan dengan polishing menggunakan alumina dengan ukuran partikel 1 dan 0,5 μm serta dilanjutkan dengan proses etsa. Etsa yang digunakan adalah Keller's dan Poulton's reagent atau 50 ml (30 ml HCl + 15 ml HNO₃ + 2,5 HF + 2,5 ml H₂O) + 25 ml HNO₃ + 40 ml (3 gr CrO₃ / 10 ml H₂O). Demikian pula untuk analisa kualitatif unsur dengan SEM-EDS, preparasi dan posisi pengujian adalah sama seperti dalam pengujian metalografi.

Pengujian tarik dilakukan dengan mesin uji tarik Schenck type RME 100 dan beban yang digunakan sebesar 5 KN dengan laju regangan 0,3 mm per menit. Sampel uji tarik dipotong menggunakan *wire cut* pada posisi searah dengan proses deformasi. Ukuran sampel uji tarik adalah panjang area penarikan (*gage length*) 12 mm, ketebalan pelat pada posisi bersilangan (*cross section area*) sekitar 3,5 x 2,2 mm². Pengujian tarik tidak dilakukan pada sampel hasil deformasi pada pas ke 8 dikarenakan ukuran sampel yang tidak memadai.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Material Hasil Homogenisasi

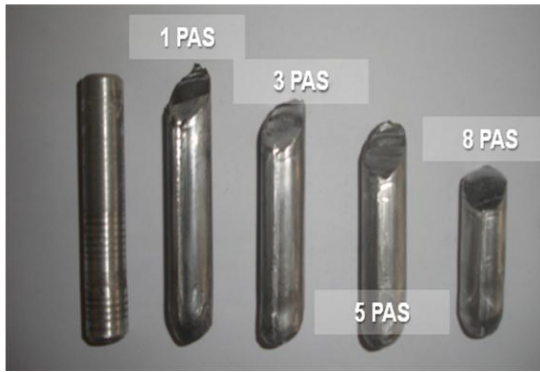
Struktur mikro dengan mikroskop optik dalam material paduan Al-5052 sebelum aniling pada T = 500 °C selama 96 jam ditunjukkan pada Gambar 3. Struktur yang terbentuk adalah Al- α sebagai matriks dan adanya presipitat yang mengandung magnesium (Gambar 3). Harga kekerasan rata-rata paduan tersebut setelah proses homogenisasi adalah sebesar 61,56 HB-10 (Tabel 2).



Gambar 3. Struktur mikro paduan Al-5052 sebelum aniling pada T = 500 °C selama 96 jam dengan mikroskop optik. Struktur yang terbentuk adalah fasa Al- α sebagai matriks, presipitat yang mengandung magnesium (hitam). Etsa Keller's reagent

Hasil Pengamatan Visual

Hasil proses aniling dan deformasi sangat tinggi dengan ECAP pada material paduan Al-5052 menunjukkan bahwa material tidak mengalami retak sampai dengan jumlah pas deformasi terbesar atau pas ke-8. Gambar 4 menunjukkan foto visual sampel B-hasil aniling temperatur 175°C selama 24 jam pada berbagai jumlah pas deformasi.



Gambar 4. Foto visual sampel B paduan Al-5052 hasil aniling $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam, diteruskan dengan ECAP dalam berbagai jumlah pas deformasi

Hasil Uji Keras

Harga kekerasan pada material paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling dan dilanjutkan dengan proses deformasi plastis sangat tinggi dengan ECAP pada beberapa jumlah pas deformasi ditunjukkan pada Tabel 2.

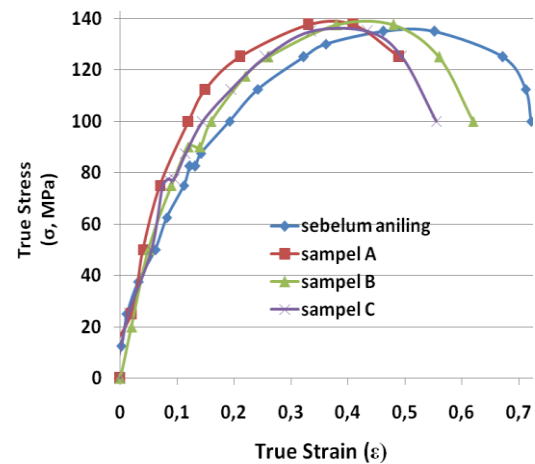
Tabel 2. Harga kekerasan rata-rata material paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling diteruskan dengan ECAP pada beberapa jumlah pas deformasi dengan metoda Brinell (HB-10)

JMLH PAS	HARGA KEKERASAN RATA-RATA (HB-10)			
	SEBELUM ANILING	SETELAH ANILING		
		Sampel A	Sampel B	Sampel C
0	61,56	60,80	60,72	60,75
1	113,68	112,72	117,04	115,36
3	135,10	136,8	132,18	134,50
5	147,40	149,36	149,24	138,26
8	169,66	163,36	158,32	154,72

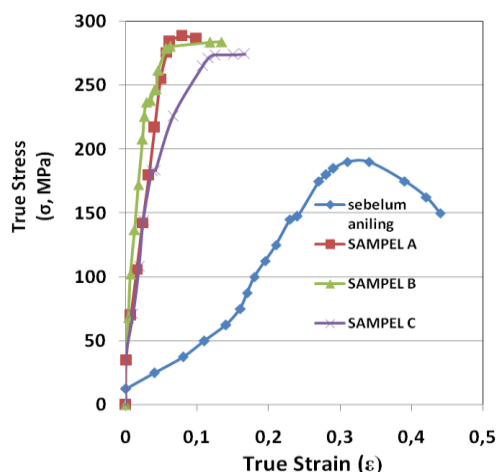
Hasil Uji Tarik

Hasil uji tarik pada material paduan Al-5052 sebelum dan setelah deformasi sangat tinggi dengan ECAP ditunjukkan pada Gambar 5 dan 6. Gambar 5 menunjukkan grafik tegangan-regangan sebenarnya dari paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling, pada 0 pas deformasi atau sebelum

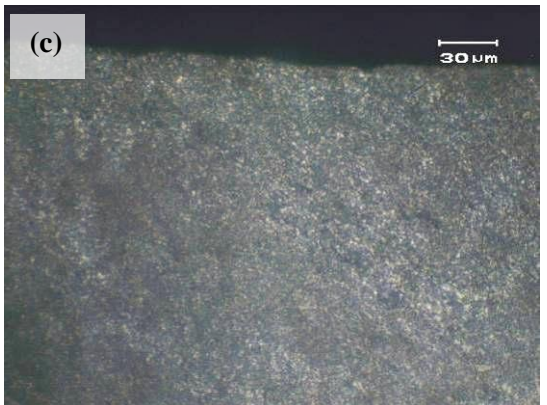
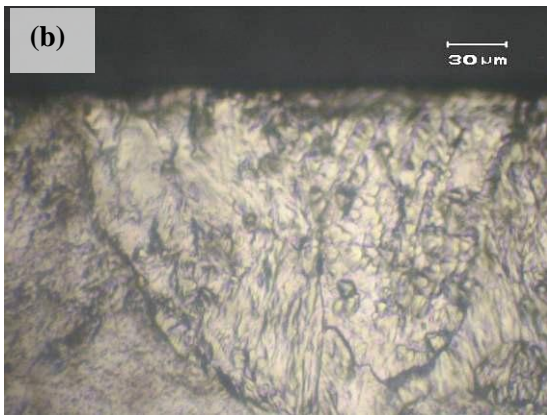
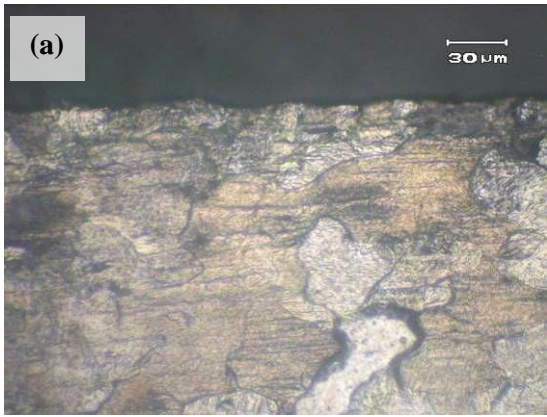
dilakukan ECAP. Gambar 6 menunjukkan grafik tegangan regangan sebenarnya dari paduan Al-5052 pada 1 pas deformasi dengan ECAP. Dari kedua grafik pada Gambar 5 dan 6 menunjukkan bahwa tegangan meningkat seiring dengan peningkatan regangan pada berbagai perlakuan untuk paduan Al-5052. Semakin meningkat jumlah pas deformasi dilakukan pada material paduan, kekuatan tarik dan kekuatan luluh dalam paduan Al-5052 semakin meningkat (Gambar 5 dan 6).



Gambar 5. Kurva tegangan-regangan sebenarnya dari paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling pada 0 pas deformasi

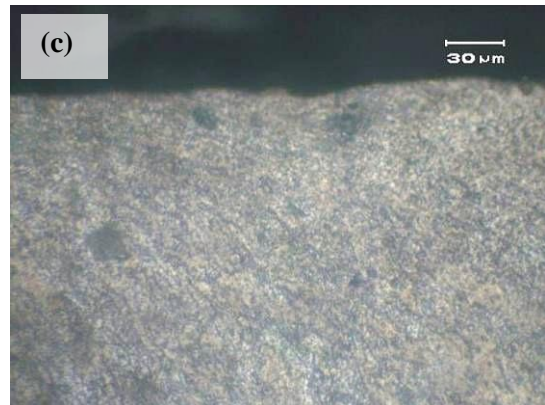
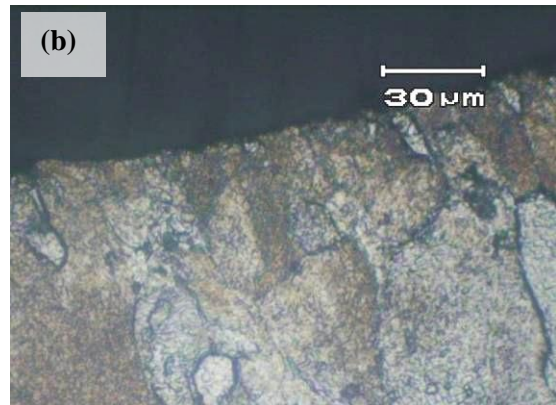
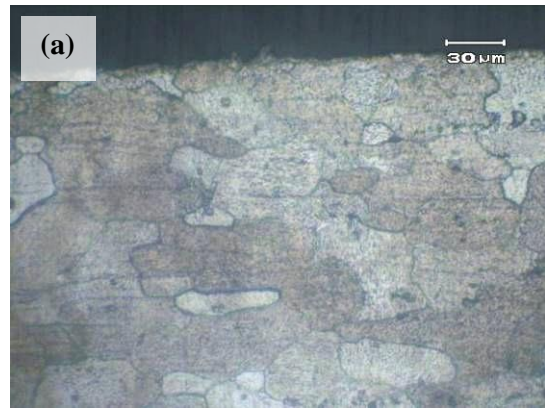


Gambar 6. Kurva tegangan-regangan sebenarnya dari paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling pada 1 pas deformasi dengan ECAP



↔
Arah penarikan

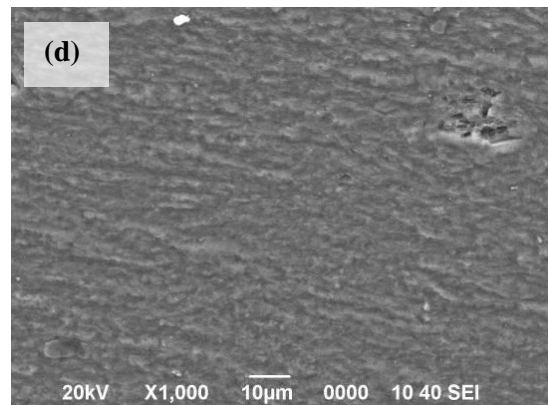
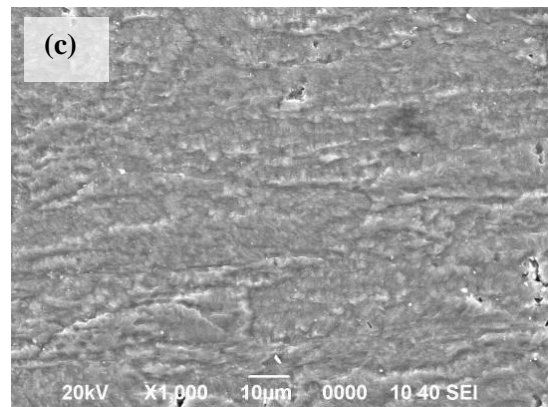
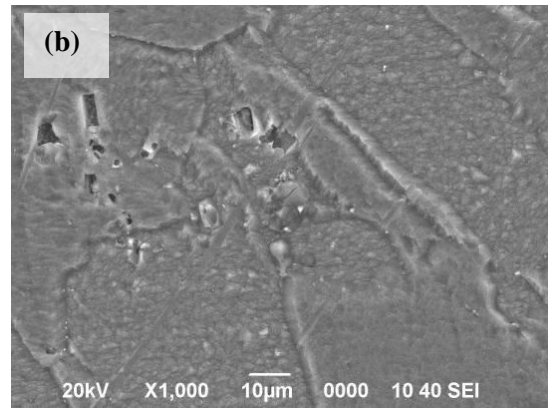
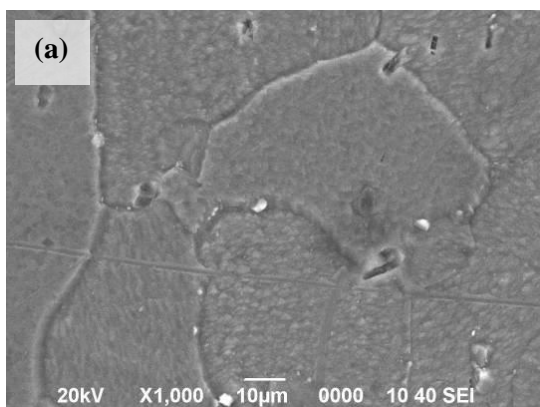
Gambar 7. Foto struktur mikro dengan mikroskop optik dari sampel paduan Al-5052 sebelum aniling pada $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 96 jam dan dilanjutkan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP pada jumlah pas deformasi; (a) 0 pas, (b) 1 pas, (c) 8 pas. Etsa Poulton's reagent



↔
Arah penarikan

Gambar 8. Foto struktur mikro dengan mikroskop optik dari sampel A-setelah aniling pada $T = 175\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam dan dilanjutkan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP pada jumlah pas deformasi ; (a) 0 pas, (b) 1 pas, (c) 8 pas. Etsa Poulton's reagent

Struktur mikro dengan mikroskop optik pada material paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling tanpa ECAP memiliki perbedaan besar butir yang signifikan (Gambar 7a dan 8a). Besar butir sebelum aniling berkisar 30-90 μm sedangkan untuk hasil aniling berkisar 90-120 μm . Setelah dilakukan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP seperti ditunjukkan pada Gambar 7b, 7c, 8b dan 8c, teramati bentuk butir menjadi pipih atau memanjang, adanya perubahan orientasi butir dan beberapa presipitasi tersebar merata dalam butir dan di batas butir. Gambar 9a-9d menunjukkan struktur mikro dengan SEM pada sampel A hasil deformasi sangat tinggi dengan ECAP pada jumlah pas deformasi berturut-turut; 0, 1, 3 dan 8. Tampak batas butir masih terlihat dengan jelas dan presipitasi terlihat di batas butir dan di dalam butir (Gambar 9a-9c). Seperti ditunjukkan dalam Gambar 9d, semakin tinggi jumlah pas deformasi diberikan maka pita-pita deformasi semakin banyak terbentuk sehingga batas butir sulit teramati, dalam kondisi ini pula sangat dimungkinkan sub butiran hasil deformasi akan banyak terbentuk bila diobservasi dengan TEM (*transmission electron microscope*).



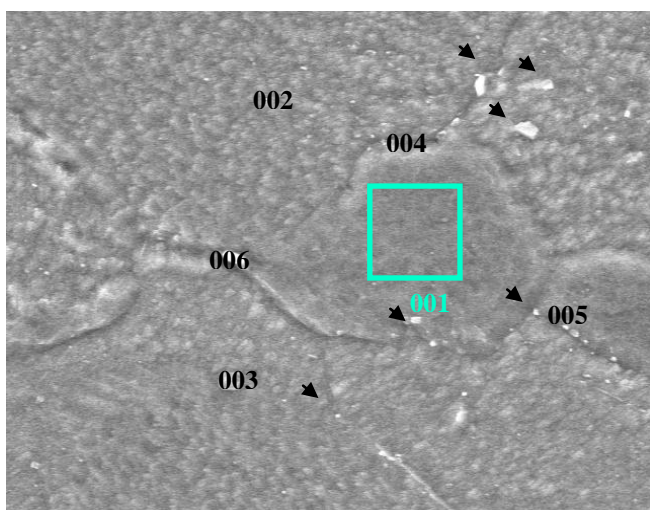
↔
Arah penarikan

Gambar 9. Foto struktur mikro dengan SEM dari sampel A-hasil aniling pada $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 24 jam dan dilanjutkan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP pada jumlah pas deformasi ; (a) 0 pas, (b) 1 pas, (c) 3 pas, (d) 8 pas. Etsa Poulton's reagent

Hasil SEM-EDS

Hasil foto SEM-EDS pada permukaan sampel A dengan deformasi sebanyak 1 pas ditunjukkan pada Gambar 10. Tabel 3

menunjukkan komposisi unsur (% massa) yang terkandung di permukaan sampel A dari material paduan Al 5052 dengan SEM-EDS pada 6 area penembakan (merujuk pada Gambar 10). Partikel-partikel presipitat dalam paduan Al-5052 hasil karakterisasi dengan SEM-EDS adalah dimungkinkan FeCrSiAl, Mg₂Si dan Mg₂Al₃ (Gambar 10 dan Tabel 3). Terlihat partikel-partikel presipitat tersebar halus dalam butir setelah dilakukan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP (Gambar 10-ditunjukkan dengan panah hitam).



Gambar 10. Posisi pengujian SEM-EDS pada sampel A, hasil aniling pada T = 175 °C selama 24 jam dan dilanjutkan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP sebanyak 1 pas deformasi

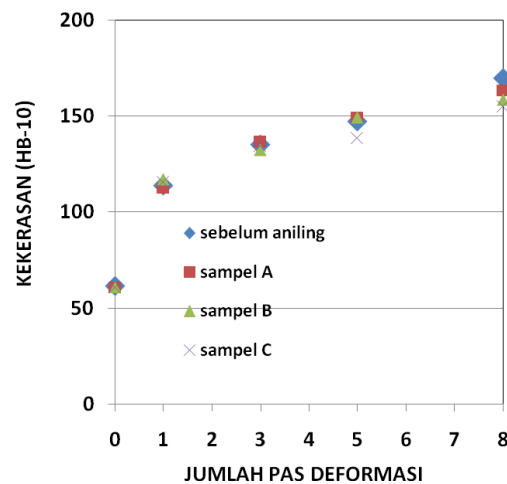
Tabel 3. Komposisi unsur (% massa) pada material paduan Al-5052 merujuk pada Gambar 10

UNSUR (% Massa)	POSISI					
	001	002	003	004	005	006
Mg	4,54	4,34	3,25	4,46	4,45	4,00
Fe	0,16	0,09	0,06	0,37	0,28	1,15
Si	2,60	2,50	15,06	2,41	2,28	2,40
Cr	0,25	0,18	2,06	0,6	0,43	0,25
Al	92,29	92,76	67,15	92,16	92,11	91,85

PEMBAHASAN

Kekerasan paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling dilanjutkan dengan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP menunjukkan adanya peningkatan

kekerasan yang signifikan seiring dengan bertambahnya jumlah deformasi yang dilakukan seperti ditunjukkan dalam Gambar 10. Peningkatan harga kekerasan sebelum aniling sebesar 63,7% sedangkan untuk proses aniling peningkatan harga kekerasan terbesar yaitu 62,8% dari harga kekerasan awal terjadi pada temperatur aniling 150 °C selama 24 jam.



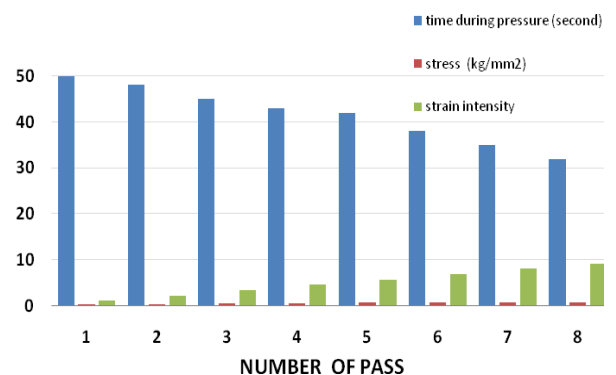
Gambar 11. Grafik harga kekerasan pada paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling dilanjutkan dengan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP

Kekuatan tarik dan kekuatan luluh dari paduan Al-5052 meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah pas deformasi dengan ECAP dilakukan, akan tetapi elongasi menurun seiring dengan meningkatnya jumlah pas deformasi (Gambar 5 dan 6). Dalam Gambar 5 sebelum dilakukan ECAP, terlihat dalam grafik tegangan-regangan untuk paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling, tegangan meningkat seiring dengan meningkatnya regangan. Dari grafik dalam Gambar 5 tersebut terlihat sampel B dengan perlakuan aniling pada temperatur 175 °C selama 24 jam memiliki kekuatan luluh yang lebih tinggi dibandingkan perlakuan pada sampel paduan Al-5052 lainnya, dengan harga $\sigma_y = 90$ MPa. Kekuatan tarik maksimum tertinggi (σ_u) dimiliki oleh sampel A dan sampel B

sebesar 175 MPa. Setelah 1 pas deformasi dengan ECAP, kekuatan luluh dan kekuatan tarik pada semua perlakuan mengalami peningkatan seperti ditunjukkan pada Gambar 6. Kekuatan luluh dan tarik tertinggi dalam grafik tegangan-regangan sebenarnya dari paduan Al-5052 dalam semua perlakuan dimiliki oleh sampel A-aniling pada temperatur 150 °C selama 24 jam dengan nilai $\sigma_y = 147$ MPa dan $\sigma_u = 288,6$ MPa.

Pada Gambar 6, grafik tegangan alir menunjukkan adanya peningkatan tegangan setelah titik luluh dan pada akhirnya tegangan menunjukkan kondisi aliran tegangan yang tetap (*steady state flow*), kondisi ini sangat signifikan teramati hanya pada sampel-sampel hasil aniling. Pada sampel C, terlihat dalam grafik, adanya fenomena *lock unlock dislocation*. Besar kemungkinan fenomena ini terjadi dalam paduan Al-5052 akibat adanya unsur Mg dalam paduan yang akan memberikan pengaruh dalam penurunan mobilitas dari dislokasi, dan menghasilkan *solid solution strengthening*^[10], selain itu juga akibat terbentuknya sub butir equiakial (*equiaxed sub grain*). Sedangkan kondisi *steady state flow* terjadi karena adanya keseimbangan dinamis antara pengerasan regangan dan *dynamic recovery* (DRV) disertai dengan bentuk butiran yang memipih meskipun regangan terjadi pada kondisi temperatur kamar^[12]. Dalam paduan Al-5052, dimana Al dan Mg memiliki SFE (*stacking fault energy*) yang tinggi, dislokasi yang dihasilkan karena adanya deformasi pada awalnya berupa kekusutan dislokasi (*entangle dislocation*) kemudian dislokasi memanjat (*climb*) dan pada akhirnya dislokasi akan saling menghilangkan (*annihilation*) serta mengarah pada terbentuknya struktur sub butir dalam butiran. Kondisi ini ditunjukkan dalam struktur mikro paduan Al-5052 hasil SEM dimana dengan semakin banyak jumlah pas deformasi diberikan, maka sub butir dimungkinkan makin banyak teramati dalam butiran (Gambar 8).

Hal lain adalah kecenderungan yang dihasilkan saat dilakukan proses deformasi sangat tinggi dengan ECAP pada sampel paduan Al-5052 yang sebelumnya dilakukan proses aniling, pada umumnya memiliki kondisi yang sama untuk seluruh sampel paduan Al-5052 seperti ditunjukkan pada Gambar 12. Intensitas regangan total akan meningkat, sedangkan waktu deformasi akan semakin menurun serta tegangan sedikit meningkat dengan meningkatnya jumlah deformasi/jumlah pas yang dilakukan, dimana intensitas regangan total diperoleh dengan melalui $\varepsilon = 2N/\sqrt{3} \cdot \cotg\left(\frac{\theta}{2}\right)$ ^[13]. Gambar 12 menunjukkan kecenderungan tersebut pada material paduan Al-5052 sebelum proses aniling pada T = 500 °C selama 96 jam.



Gambar 12. Kecenderungan antara waktu penekanan (detik), tegangan (kg/mm²) dan intensitas regangan terhadap jumlah pas dari deformasi yang dilakukan dengan ECAP dalam paduan Al-5052 sebelum aniling pada T = 500 °C selama 96 jam

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dalam material paduan Al-5052 hasil aniling dilanjutkan dengan deformasi sangat tinggi dengan ECAP dapat disimpulkan bahwa:

1. Paduan Al-5052 sebelum dan setelah aniling dilanjutkan dengan ECAP menghasilkan perbedaan sifat mekanik yang signifikan. σ_u sebelum aniling dilanjutkan dengan ECAP adalah sebesar 190 MPa, sedangkan setelah

aniling dilanjutkan dengan ECAP $\sigma_u = 288,6$ MPa (untuk sampel A).

2. Proses aniling dalam paduan Al-5052 pada berbagai temperatur proses tidak menghasilkan perbedaan kekuatan mekanik yang signifikan. Semakin meningkat jumlah pas deformasi dalam material paduan Al-5052, kekuatan tarik meningkat disertai dengan penurunan keuletan. Peningkatan sifat mekanik dan keuletan yang optimum dalam material paduan Al-5052 hasil aniling adalah pada $T=175$ °C selama 24 jam.
3. Peningkatan kekuatan terjadi karena terbentuknya *equiaxed subgrain* dalam butir dan partikel-partikel presipitat FeCrSiAl, Mg₂Si dan Mg₂Al₃ yang menjadi penghalang dari pergerakan dislokasi. Semakin banyak dislokasi yang terhambat pergerakannya, maka akan meningkatkan kekuatan dari paduan Al-5052 tersebut.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini dibiayai oleh kegiatan Tematik Puslit Metalurgi LIPI Tahun 2011. Penulis mengucapkan terima kasih kepada Teknisi Bidang Karakterisasi Laboratorium Metalurgi Fisik dan Manufaktur yang telah banyak membantu dalam penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] V.M. Segal. 1995., "Material Processing by Simple Shear". *Mater. Sci. Eng. A* 197, page : 157-164.
- [2] V.M. Segal. 1999., "Equal Channel Angular Extrusion; From Macromechanics to Structure Formation". *Mater. Sci. Eng. A* 271, page : 322.
- [3] M. Furukawa, Z. Horita, T.G. Langdon. 2002. *Mater. Sci. Eng. A* 332, page : 97
- [4] M. A. Munoz-Morris, C.G. Oca, D.G. Morris. 2003. *Scripta Mater.* vol 48 page : 213
- [5] A. Gholinia, P.B. Prangnell and M.V. Markushev. 2000. *Acta Mater.* vol 48, page : 115-1130.
- [6] Valiev R.Z. 1996. *Nano Structure Material.* vol. 6, page : 73.
- [7] R.Z. Valiev. 1997., "Structure and Mechanical Properties of Ultrafine-Grained Metals". *Mater Sci Eng. A* 234-236, page : 59-66.
- [8] Wang J., Iwahashi Y., Horita Z., Furukawa M., Nemoto M., Valiev R.Z. et al. 1996. *Acta Mater.* vol. 44, page : 2973.
- [9] Y. Iwahashi, Z. Horita, M. Nemoto, T.G. Langdon. 1998., "Factors Influencing the Equilibrium Grain Size in Equal Channel Angular Pressing : Role of Mg Additions to Aluminum, *Met. Mater. Trans.*, vol. 29A, page : 2503.
- [10] J.E. Hatch, ed. 1984., "Aluminium: Properties and Physical Metallurgy". *ASM Metals Park, OH.* page: 231-32.
- [11] <http://www.slideshare.net/acenk14/aplikasi-alumunium-dan-paduannya>, diakses tanggal 3 Oktober 2012.
- [12] T. Sakai, J.J. Jonas. 2001., "Plastic Deformation : Role of Recovery and Recrystallization". *Elsevier Oxford.* : vol. 7, page : 7079-7084.
- [13] M. Greger, R. Kocich, L. Cizek, L. Kander. 2006. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, vol. 15.

RIWAYAT PENULIS

Ika Kartika, lahir di Bandung. Menamatkan S1 di Jurusan Teknik Metalurgi UNJANI Bandung tahun 1996. Menamatkan S2 di Jurusan Teknik Material ITB pada tahun 2006 dan S3 di Jurusan Material Processing, Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan lulus pada tahun 2010. Bekerja sebagai Peneliti di Puslit Metalurgi-LIPI sejak Maret 1998.

PENGUKURAN PENGARUH TEKANAN PERAH PADA TEGANGAN SISA PADUAN AISi *SQUEEZE CASTING* DENGAN TEKNIK DIFRAKSI SINAR-X

Parikin dan S.Suminta

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN
Kawasan Puspiptek Serpong Tangerang Selatan BANTEN
E-mail : farihin@batan.go.id

Masuk tanggal : 24-07-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PENGUKURAN PENGARUH TEKANAN PERAH PADA TEGANGAN SISA PADUAN AISi *SQUEEZE CASTING* DENGAN TEKNIK DIFRAKSI SINAR-X. Telah dilakukan pengukuran tegangan sisa bahan paduan AISi hasil pengecoran cara perah (*squeeze*). Tegangan sisa yang diukur dalam daerah intergranular disekitar batas butiran dengan metode difraksi sinar-X. *Tailoring* teknik difraksi-metode Rietveld mampu mendapatkan parameter regangan kisi rata-rata dan *full width half maximum* (FWHM) setiap fasa dalam paduan. Grafik memperlihatkan bahwa fasa aluminium mengalami tegangan *compressive-tensile* sedang fasa silikon mengalami total tegangan *compressive*. Dominasi komposisi unsur aluminium mengakibatkan pola distribusi tegangan sisa dalam paduan AISi mengikuti pola tegangan sisa dalam fasa aluminium, meskipun peregangan kisi didominasi fasa silikon yang mengalami regangan negatif. Hasil penelitian memperlihatkan, kurva tegangan sisa dalam bahan paduan AISi berfluktuasi antara -800 GPa hingga 400 GPa.

Kata kunci : Paduan AISi, Difraksi sinar-X, Tekanan perah, Tegangan sisa

Abstract

MEASUREMENT OF PRESSURE DIE EFFECT ON THE RESIDUAL STRESS OF *SQUEEZE CASTING* AISi ALLOY USING X-RAY DIFFRACTION TECHNIQUE. The measurement of residual stresses on squeeze casting AISi alloys has been carried out. The residual stresses were measured in the inter-granular areas around the grain boundaries of the phases by using X-ray diffraction techniques. The tailoring of diffraction method and Rietveld analysis could be applied to calculate the average lattice strains of the phases and the profile parameters (FWHM) in the specimens. The graph shows that the aluminum phase was in compressive-tensile stresses while the silicon phase was in totally compressive stresses. The domination of aluminum composition in the specimens tends to affect the residual stress behaviour of the squeeze casting AISi alloys. The stress distribution of the alloys follows the profile of stress curve of aluminum phase, even-though the strains were dominated by silicon phase in negative strains. The result shows that the hydrostatic residual stresses curve of squeeze casting AISi alloys fluctuates between approximately -800GPa and 400 GPa.

Keywords : AISi alloys, X-ray diffraction, Pressure die, Residual stresses

PENDAHULUAN

Salah satu paduan aluminium yang dimanfaatkan sebagai bahan komponen produk piston adalah paduan aluminium silikon (AISi)^[1]. Paduan ini termasuk kategori *non-heat treatable alloy*, yaitu paduan yang tidak dapat dikeraskan dengan perlakuan panas. Tetapi dengan kehadiran unsur seperti Cu dan Mg yang membentuk presipitat CuAl₂ dan MgSi, menyebabkan

paduan ini dapat dikeraskan dengan perlakuan panas^[2]. Perlakuan ini dimaksudkan agar presipitat tersebar merata untuk meningkatkan kekerasan bahan.

Perekayasaan dengan teknik perah (*squeeze*) pada produk coran berbasis paduan aluminium mampu menambah keunggulan dengan biaya murah. Teknik ini dapat meningkatkan densitas atau menurunkan porositas dan menghasilkan

kehomogenan strukturmikro^[3]. Dengan data parameter proses tertentu^[4], penerapan teknik ini diharapkan mampu memperoleh produk coran dengan sifat-sifat yang diinginkan, dan bisa dikembangkan lebih lanjut dengan kualitas yang lebih baik. *Squeeze / pressure die casting*^[5] adalah salah satu metode pengecoran melalui wadah cetakan sambil diberikan tekanan (metode cor perah). Keuntungan utama metode ini adalah mampu menghasilkan produk coran yang sangat kompleks, dengan tingkat capaian kehalusan permukaan yang sangat baik. Peralatan yang digunakan relatif sederhana, biaya produksi murah dan waktu yang relatif singkat. Pengecoran cara perah merupakan penempaan logam cair (*liquid metal forging*) yang menempati wadah cetakan sambil dipanaskan dan ditekan dengan tekanan tinggi^[6]. Pemanasan wadah cetakan dimaksudkan agar logam cair tidak langsung membeku, sehingga atom-atom mempunyai kesempatan untuk menyusun dan mengatur diri dan membentuk butiran yang teratur dan homogen. Penggunaan teknik tekanan tinggi pada proses solidifikasi dapat mengurangi gas yang terjebak selama proses pembekuan. Keberadaan gas tersebut adalah sebagai akibat dari terlarutnya sejumlah gas hidrogen dalam logam cair ketika mengisi wadah cetakan. Pemanasan wadah cetakan disertai tekanan pada proses pengecoran dapat mengurangi pori yang terbentuk^[7], sehingga paduan AlSi bahan piston yang dihasilkan dapat dipakai dengan usia lebih lama dibandingkan dengan bahan piston produk teknik cor gravitasi yang masih mengandung sejumlah pori.

Makalah ini merupakan pembahasan tentang fenomena peregangan kisi kristal akibat pengaruh tekanan perah yang dapat mengubah distribusi tegangan sisa bahan, dan mampu mengakibatkan kegagalan suatu produk. Secara makro kegagalan biasanya bermula dari sambungan antar komponen selama fabrikasi dan boleh jadi distribusi tegangan sisa dalam bahan dapat berubah, khususnya dekat permukaan.

Tegangan internal ini disebut tegangan sisa, yang didefinisikan sebagai tegangan elastis yang bisa muncul dalam benda padat saat semua beban eksternal dihilangkan^[8]. Tegangan sisa merupakan gaya elastis yang mengubah jarak interplanar bidang kristal tanpa adanya beban luar. Perubahan kecil hanya dapat diamati dengan teknik difraksi. Hamburan sinar-X, dengan panjang gelombang seorde dengan jarak antar bidang kristal mampu mengukur perubahan tersebut.

DASAR TEORI

Pengamatan tegangan internal dalam bahan dapat ditelusuri dari fenomena tegangan internal kisi dalam suatu kristal. Tegangan ini berbanding langsung dengan regangan elastik kisi yang terjadi di dalam kristal yang menyusun bahan. Besaran regangan dapat diturunkan dari hukum difraksi Bragg,

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda \quad \dots\dots\dots(1)$$

dimana d_{hkl} adalah jarak bidang kisi kristal yang berkaitan dengan bidang refleksi Bragg (hkl) yang teramati pada suatu sudut hambur $2\theta_{hkl}$, λ adalah panjang gelombang sinar-X dan (hkl) adalah indeks Miller bidang difraksi. Menurut konstruksi Ewald^[9] untuk hamburan elastik, dapat didefinisikan vektor $\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_f$ dengan \mathbf{k}_i (\mathbf{k}_f) adalah vektor gelombang sinar datang (terhambur) yang besarnya $2\pi/\lambda$. Syarat terjadinya difraksi adalah vektor \mathbf{Q} harus tegak lurus terhadap bidang difraksi dan besarnya $2\pi/d$. Jika persamaan (1) diturunkan terhadap λ dan θ dan dengan memperhatikan persyaratan difraksi maka dapat diturunkan persamaan;

$$(\Delta d/d)^2 = (\Delta\lambda/\lambda)^2 + (-\cot \theta \Delta\theta)^2 \dots\dots\dots(2)$$

Persamaan ini juga dapat dikaitkan pada daya pisah (*resolusi*) alat^[10]. Persamaan ini memiliki dua suku untuk kondisi pengukuran yang berbeda. Pada alat yang menggunakan metode pengukurannya menggunakan panjang gelombang tetap, seperti difraktometer sinar-X, dan neutron,

maka pada kondisi ini digunakan suku kedua dari persamaan (2),

$$\varepsilon = \Delta d/d = -\cot \theta \Delta \theta \dots\dots\dots(3)$$

Persamaan ini mengilustrasikan regangan kisi, $\varepsilon = (d-d_0)/d_0 = \Delta d/d_0$ yang kecil dalam kristal bahan yang dapat diidentifikasi dari sedikit pergeseran puncak difraksi. Dari pengukuran perubahan sudut hamburan $\Delta 2\theta = -2 \varepsilon \tan \theta$, regangan ε dapat diprediksi. Pada spesimen yang berukuran besar, regangan ε merupakan harga rata-rata dari regangan yang terjadi di dalam bahan untuk bidang (*hkl*) tertentu. Pada kasus ini ε akan diukur untuk arah sumbu kristalografi *a*. Arah pengukuran regangan dalam spesimen merupakan arah hamburan vektor *Q*. Dalam bahan ada sejumlah kristal dengan bidang hampur (*hkl*) tegak lurus terhadap arah pengukuran regangan yang diamati dari sudut puncak difraksi. Jarak antar bidang kristal bahan yang tidak mengalami regangan harus ditentukan dengan cermat agar regangan mutlak (*absolute strain*) dapat ditentukan dengan pasti. Oleh karena perubahan yang bervariasi terhadap nilai d_0 akibat perubahan komposisi fasa dalam bahan, sangat mempengaruhi terjadinya regangan, bila fluktuasi selisih d_0 yang dibandingkan dengan d_0 mengakibatkan perubahan tegangan pada besaran skalar dan volume (*spatial*).

Regangan yang didiskusikan di atas merupakan harga rata-rata untuk seluruh volume yang diiradiasi, karena tegangan sisa dalam kebanyakan bahan padat tidak homogen. Ketidak-homogenan medan regangan dapat menghasilkan pelebaran (*broadening*) pada pola difraksi. Pelebaran dari suatu puncak difraksi ini dapat diberikan sebagai^[11],

$$B^2 = B_0^2 + 32 (\ln 2) (\varepsilon_{hkl})^2 \tan^2 \theta \\ = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W \dots\dots\dots(4)$$

dimana *B* adalah FWHM (*full wave half maximum*) dari pelebaran puncak, *U, V, W* adalah konstanta-konstanta penghalusan (*refinement*) puncak dari analisis Rietveld, ε_{hkl} adalah harga rata-rata regangan *rms*

bahan anisotropis dan B_0 adalah resolusi alat, yang bervariasi terhadap θ , menurut persamaan Cagliotti^[12],

$$B_0^2 = U_0 \tan^2 \theta + V_0 \tan \theta + W_0 \dots\dots(5)$$

Dari persamaan (4) dan (5) dapat diturunkan persamaan;

$$U = U_0 + 32 (\ln 2) (\varepsilon_{hkl})^2 \dots\dots\dots(6)$$

Dalam perhitungan parameter *U* diperoleh dari analisis data spesimen paduan AlSi dan parameter U_0 diperoleh dari analisis data spesimen AlSi tanpa pemberian tekanan perah.

Selanjutnya setelah regangan rata-rata dapat dikarakterisasi, tegangan sisa dalam setiap bahan dapat ditentukan secara deduksi. Eksperimen terhadap spesimen paduan AlSi dilakukan pada tekanan dan suhu ruang, sehingga diharapkan setiap fasa berada dalam keadaan hidrostatik. Tegangan hidrostatik, σ ^[13] sebanding dengan regangan hidrostatik, ε dapat dirumuskan sebagai :

$$\sigma = [E/(1 - 2\nu)] \varepsilon_{av} \dots\dots\dots(7)$$

dimana *E* adalah modulus Young dan ν adalah pembanding Poisson yang ditentukan dari pengukuran tersendiri untuk setiap fasa. Harga konstanta modulus young dan pembanding Poisson untuk bahan aluminium silikon yang didapat berturut-turut adalah 62,696 GPa dan 0,363^[14]. Untuk tegangan keadaan hidrostatik, ε_{av} dapat dihitung pada seluruh arah spesimen, $\varepsilon_{av} = (1/4\pi) \int_{\Omega} \varepsilon_{hkl} d\Omega$ dimana ε_{hkl} adalah regangan dalam butiran (*grain*) yang bidang [*hkl*]-nya terletak pada arah yang diamati. Integrasi dilakukan untuk seluruh arah random butiran di dalam bahan. Untuk kasus dua fasa dimana di dalam paduan AlSi terdapat fasa aluminium (fcc) dan fasa silikon (*diamond*), maka dapat diturunkan;

$$\varepsilon_{av} = (1/3) [2 \varepsilon_{Al} + \varepsilon_{Si}] \dots\dots\dots(8)$$

Tegangan sisa dalam bahan yang mengandung dua fasa tidak berdiri bebas, akan tetapi merupakan persamaan hubungan kesetimbangan^[15] dari setiap

butiran partikel yang menyusun bahan. Persamaan kesetimbangan dapat dituliskan sebagai :

$$f_{Al} \sigma_{Al} + f_{Si} \sigma_{Si} = 0 \dots \dots \dots (9)$$

dimana f_{Al} dan f_{Si} adalah berturut-turut fraksi volume fasa aluminium dan fasa silikon. Persamaan ini dapat digunakan untuk memeriksa apakah persamaan asumsi hidrostatik di atas valid.

PROSEDUR PERCOBAAN

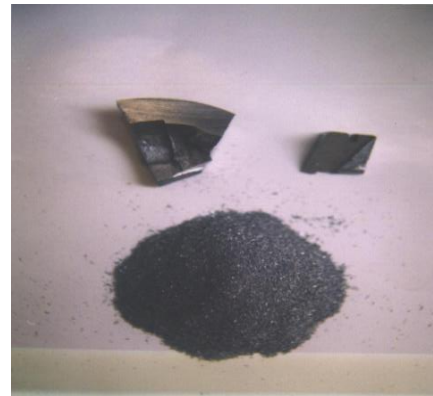
Bahan yang digunakan adalah piston bekas pakai kendaraan roda dua merek Honda yang didistribusikan PT. Astra Internasional Tbk. seperti ditampilkan dalam Gambar 1. Bahan paduan ini berkomposisi unsur aluminium sekitar 93%wt dan unsur silikon sekitar 7%wt^[16].

Bahan piston dipotong-potong berbentuk keping kecil (*bulk*) kemudian dihaluskan menjadi serbuk kasar seperti Gambar 2. Sebelum peletisasi serbuk piston dilelehkan dalam tungku *ashing furnace type-6000 (thermolyne sybron)* pada temperatur 750 °C. Proses pengecoran perah pada berbagai tekanan p (Pa) dilakukan pada kondisi temperatur cetakan (*dies*) 400 °C dan waktu tekan selama 15 menit. Skema peralatan *manual press* pembuatan produk piston diperlihatkan pada Gambar 3.

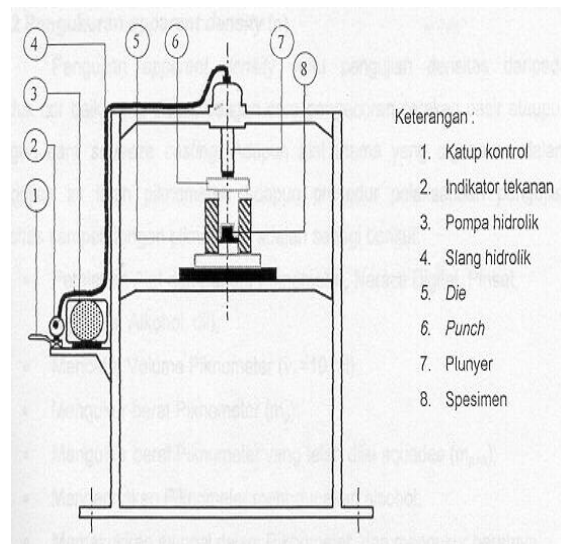
Hasil pengecoran berupa pelet dengan diameter 20 mm tebal ±7,5 mm, seperti terlihat pada Gambar 4. Produk cor perah diberi perlakuan panas pelarutan (*solid solution heat-treatment*) pada temperatur 400 °C selama 2 jam yang dilanjutkan dengan proses pendinginan di udara pada temperatur ruang 25 °C.



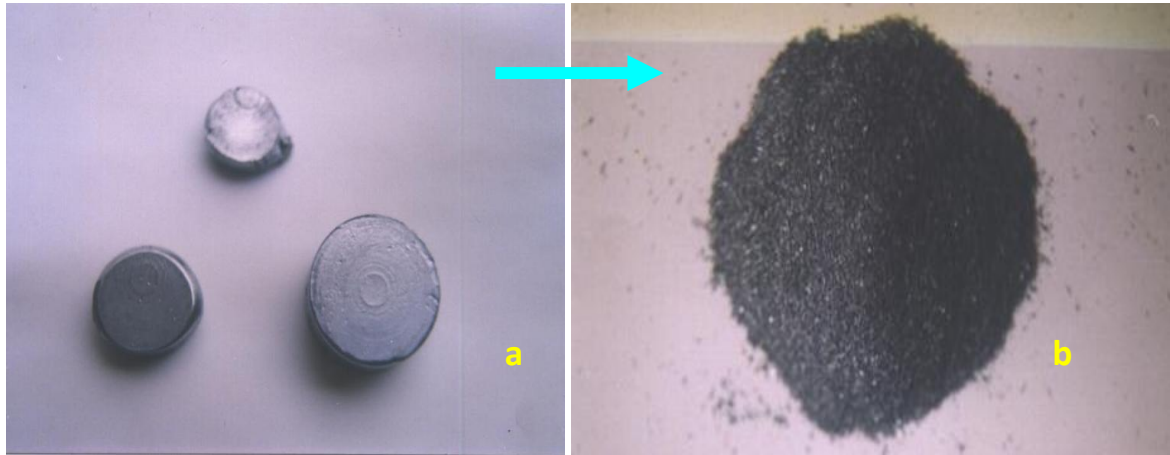
Gambar 1. Piston motor Honda PT. Astra Internasional Tbk



Gambar 2. Serpihan dan serbuk piston sebelum cor perah



Gambar 3. Skema *manual press*^[4] pembuatan produk piston



Gambar 4. Bahan piston hasil cor perah berbagai tekanan, siap untuk dikarakterisasi; (a) Spesimen cor perah (b) Serbuk

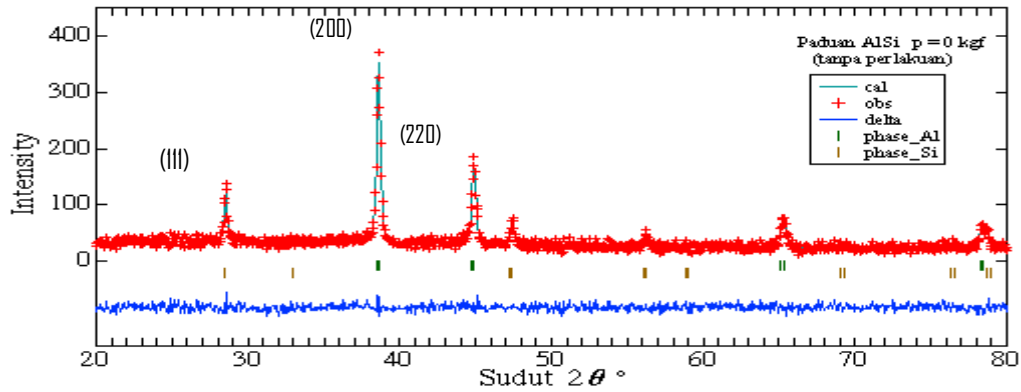
Spesimen bahan piston berbentuk serbuk hasil cor perah pada berbagai tekanan dalam eksperimen ini ada 6 (enam) buah; yang terdiri dari satu spesimen sebelum cor perah (sebagai sampel acuan) dan lima spesimen hasil cor perah pada tekanan $p = 150, 200, 300$ dan 400 Pa. Seluruh spesimen tersebut ditandai dengan: P000, P150, P200, P300 dan P400, kemudian didifraksi menggunakan difraktometer Sinar-X *Shimadzu XD-610* di PTBIN-BATAN pada temperatur ruang untuk mendapatkan pola difraksi. Selanjutnya data intensitas difraksi terhadap sudut 2θ dianalisis dengan metode Rietveld menggunakan program RIETAN^[17]. Perolehan data penghalusan digunakan dalam perhitungan dengan formulasi tegangan hidrostatis untuk mengetahui distribusi tegangan sisa bahan

paduan AlSi *squeeze casting* berbagai tekanan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penghalusan Rietveld

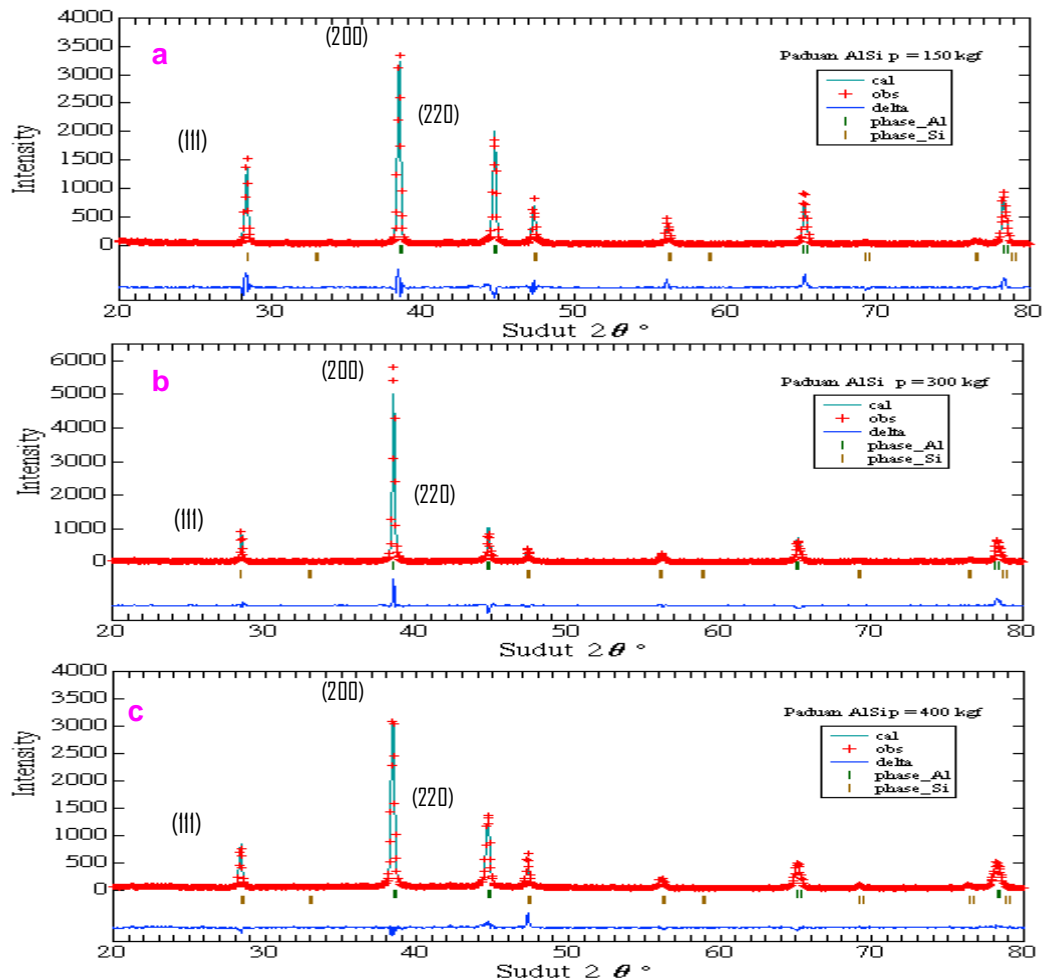
Struktur kristal bahan piston merupakan paduan unsur aluminium (Al) dan silikon (Si). Unsur Al berjejari atom $1,43 \text{ \AA}$, memiliki sistem kristal^[18] *face centered cubic* (FCC) dengan grup ruang F m 3 m (I-225) dan parameter kisi $a = 4,0496 \text{ \AA}$. Sedang jejari atom Si adalah $1,17 \text{ \AA}$, berstruktur kubik diamond, grup ruang F d 3 m (I-227) dan parameter kisi $a = 5,4282 \text{ \AA}$. Proses penghalusan pola difraksi diasumsikan dalam bahan paduan ini mengandung campuran dua fasa yaitu: fasa Al sebagai fasa mayor dan fasa Si diamond sebagai fasa minor, yang dilakukan secara simultan.



Gambar 5. Pola penghalusan Rietveld bahan piston tanpa perlakuan

Tabel 1. Pergeseran dan pelebaran puncak tiga bidang Bragg fasa aluminium

Spesimen	Pergeseran Puncak, 2θ (deg.)			Pelebaran Puncak, FWHM (deg.)		
	(111)	(200)	(220)	(111)	(200)	(220)
P000 (reference)	38,471	44,720	65,095	0,2252	0,2379	0,3029
P150	38,475	44,735	65,119	0,1573	0,1642	0,1981
P200	38,473	44,728	65,108	0,1630	0,1767	0,2230
P300	38,465	44,710	65,079	0,1448	0,1634	0,2225
P400	38,472	44,714	65,086	0,2105	0,2416	0,3530



Gambar 6. Pola penghalusan Rietveld produk cor dengan tekanan perah p ; (a)150Pa (b) 300 Pa dan (c) 400 Pa

Tabel 2. Parameter struktur paduan AlSi hasil penghalusan RIETAN

Fasa	Tekanan (Pa)	Kisi, a (Å)	Volume (Å) ³	B isotropik
Aluminium	0	4,0496(8)	66,41(2)	1,6(1)
	150	4,0483(2)	66,345(5)	1,0(2)
	200	4,0489(4)	66,37(1)	0,8(2)
	300	4,0505(3)	66,454(8)	1,1(3)
	400	4,0501(5)	66,43(1)	1,1(2)
	Silikon	0	5,436(2)	160,61(8)
150		5,4280(3)	159,93(2)	2,1(2)
200		5,4284(5)	159,96(3)	0,039(0)
300		5,4305(5)	160,15(2)	0,039(0)
400		5,4270(8)	159,84(4)	0,039(0)

Gambar 5 memperlihatkan pola hasil penghalusan Rietveld bahan piston tanpa perlakuan (sampel acuan). Bentuk profil pola difraksi ini menggambarkan kecocokan (*fitting*) antara intensitas pengamatan dan perhitungan. Terlihat pada Gambar 5; tanda (+ merah) adalah data pengamatan, garis malar (— abu-abu) adalah hasil perhitungan, garis vertikal (| hijau dan coklat) adalah posisi puncak fasa Al dan fasa Si dan garis mendatar (— biru) di bawah adalah plot selisih data pengamatan dan data perhitungan RIETAN. Profil pola difraksi hasil penghalusan RIETAN menunjukkan bahwa pada sudut $2\theta = 20^\circ$ - 80° terdapat 7 (tujuh) puncak Bragg dengan intensitas rendah milik fasa Al dan Si dengan cacah latar yang tinggi. Tiga puncak Bragg milik fasa Si adalah bidang (111), (220) dan (311) masing-masing pada sudut $2\theta = 28,60^\circ$; $47,45^\circ$ dan $56,19^\circ$, dan empat puncak Bragg milik fasa Al adalah bidang (111), (200), (220), dan (311) masing-masing pada sudut $2\theta = 38,60^\circ$; $44,85^\circ$; $65,29^\circ$ dan $78,40^\circ$. Hasil penghalusan fasa campuran Al dan Si bahan piston hasil cor

perah dengan perlakuan berbagai tekanan ($p = 150, 200, 300$ dan 400 Pa), ditunjukkan pada Gambar 6. Profil pola difraksi serupa dengan hasil penghalusan RIETAN pada bahan piston tanpa perlakuan, terdapat 7 (tujuh) puncak Bragg dengan intensitas cukup kuat dan cacah latar yang rendah. Tetapi sedikit terjadi pelebaran dan pergeseran puncak Bragg pada setiap fasa untuk tekanan perah tertentu, seperti ditunjukkan pada Tabel 1. Fenomena ini merupakan identifikasi awal terjadinya peregangan kisi kristal, yang diestimasi dari pergeseran puncak bidang pada pola difraksi. Sedang kekuatan peregangan bidang kristal atau medan regangan dapat ditunjukkan dari pelebaran puncak difraksi yang terjadi.

Pemberian perlakuan tekanan perah (p) dimaksudkan untuk memperoleh produk cor perah yang baik pada tekanan tertentu. Pada penelitian sebelumnya diperoleh parameter proses cor perah terbaik pada tekanan 100 MPa dan temperatur *dies* 210°C ^[2]. Pada penelitian ini masih diperoleh produk cor perah terbaik adalah pada tekanan 300 Pa pada temperatur cetakan (*dies*) 400°C dengan waktu tekan

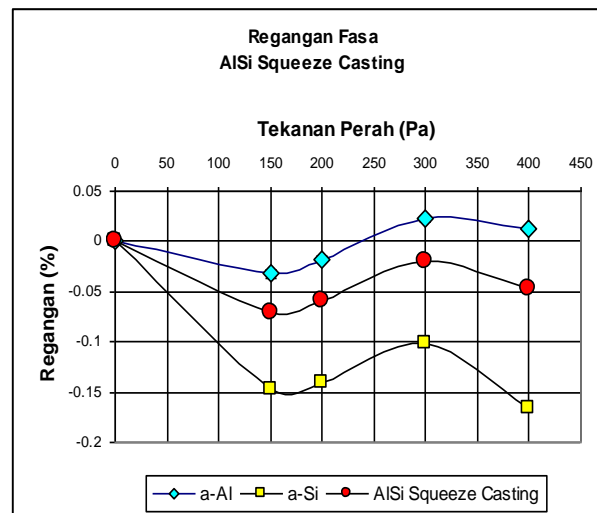
selama 15 menit. Pada Gambar 6 terlihat puncak Bragg tertinggi (intensitas cacahan ± 6000) terjadi pada tekanan $p = 300$ Pa, terletak pada sudut $2\theta = 38,46^\circ$ yang merupakan fasa Al bidang (111).

Data parameter kisi, volume sel satuan dan B isotropik setiap fasa pada berbagai tekanan disusun pada Tabel 2. Perolehan nilai B isotropik yang positif memberi gambaran kesesuaian parameter dalam proses penghalusan dan statistik data yang bagus. Meskipun nilai R_{wp} (rasio kesesuaian antara data intensitas pengamatan dan perhitungan) yang diperoleh pada proses penghalusan berturut-turut untuk P000, P150, P200, P300 dan P400 adalah: 17,34, 19,77, 17,05, 21,62 dan 14,78, tetapi *reliable factor* (S ; *goodness of fit*) memberikan angka yang cukup baik yakni: 1,0013; 1,5481; 1,2893; 1,5763 dan 1,2504. Terlihat bahwa tanpa tekanan dan diberi tekanan cor, ada perubahan parameter kisi a , dengan kesalahan 4 digit di belakang koma (statistik baik). Misal pada tekanan $p = 300$ Pa parameter kisi a fasa Al naik dari $4,0496(8) \text{ \AA}$ menjadi $4,0505(3) \text{ \AA}$, sedangkan fasa Si menurun dari $5,436(2) \text{ \AA}$, menjadi $5,4305(5) \text{ \AA}$. Perubahan parameter kisi diikuti pula dengan perubahan volume unit sel pada setiap perubahan tekanan.

Regangan (Strain)

Dalam eksperimen ini, *fitting* terhadap data difraksi cukup memadai ($wRp = 17-21\%$ dan $f = 1-1,5$), diperoleh untuk setiap spesimen paduan AlSi. Hasil ini cukup mengimplikasikan kepresisian data eksperimen. Seluruh regangan kisi rata-rata sepanjang variasi $[hkl]$ sesuai dengan simetri kristal. Pada kasus ini tensor regangan disesuaikan dengan simetri kristal. Jumlah komponen bebas dapat direduksi menjadi satu atau dua komponen bebas. Dalam struktur kristal uniaksial (struktur kubik), seperti struktur Al dan Si, hanya satu komponen bebas diperlukan untuk menyatakan sifat-sifat tensor secara

lengkap. Sepanjang arah lain, regangan dapat dihitung menggunakan aljabar tensor. Penentuan komponen regangan sepanjang arah sumbu prinsip sangat dianjurkan, adalah sumbu- a untuk kedua fasa dalam aturan struktur konvensional. Hasil ini disusun dalam Tabel 3.



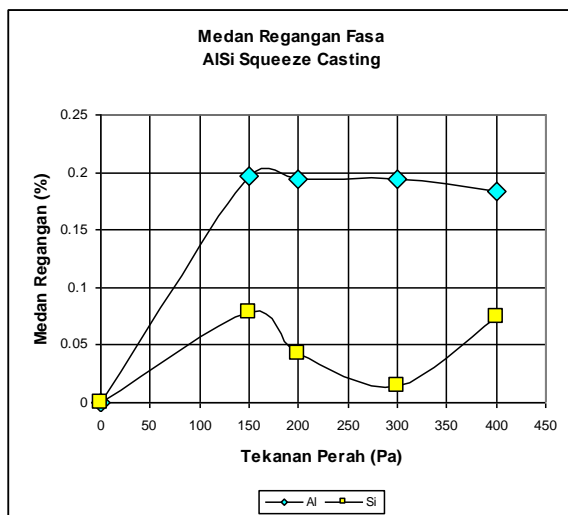
Gambar 7. Distribusi regangan fasa Al dan Si dalam paduan AlSi *squeeze casting*

Tabel 3. Regangan kisi rata-rata sepanjang arah utama kristal

Spesimen	Regangan Kisi rata-rata (%)		
	Al <i>a</i> //	Si <i>a</i> //	AlSi <i>a</i> //
P000	0	0	0
P150	-0,0321	-0,14717	-0,07046
P200	-0,01729	-0,13981	-0,05813
P300	0,022228	-0,10132	-0,01895
P400	0,012345	-0,16559	-0,04697

Pada Tabel 3 dapat dilihat, regangan searah kisi a untuk fasa aluminium mula-mula tertekan, tapi saat tekanan perah ditambah hingga 300 Pa regangan fasa tertarik, sedang dalam fasa silikon memperlihatkan kecenderungan tertekan yang sama, seperti terlihat pada Gambar 7. Regangan yang terukur dalam setiap fasa sangat anisotropis, dan berpengaruh pada regangan kisi total bahan paduan. Efek tekanan perah pada pembentukan bahan

cor memberikan pola regangan polinomial (kuadrat). Jika diperhatikan pola peregangan kisi dalam fasa aluminium berfluktuasi antara angka 0,05 dan -0,05 sedang fasa silikon berfluktuasi antara angka 0 dan -0,2. Dominasi fasa silikon yang mengalami regangan tekan mengakibatkan bahan paduan AlSi ini mengalami regangan negatif yang berfluktuasi antara angka 0 dan -0,1. Fenomena regangan negatif ini akan sangat menguntungkan bahan paduan bila dikonversikan ke dalam nilai tegangan sisa yang negatif, dimana akan dapat menambah kekuatan dan umur pakai bahan paduan. Logika sederhana mengatakan bila bahan memiliki kekuatan tarik 100 Pa maka dengan adanya tegangan sisa -5 Pa, kekuatan tarik bahan menjadi 105 Pa.

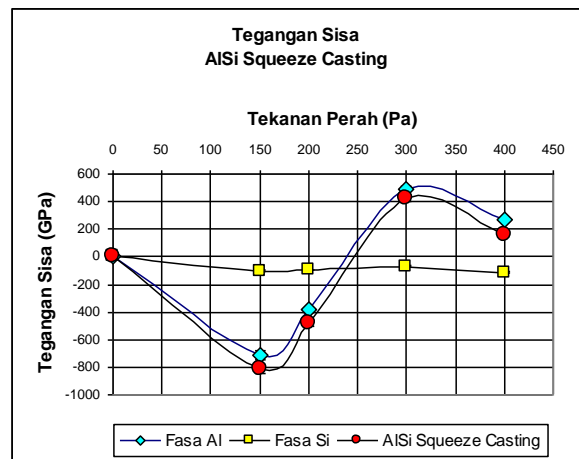


Gambar 8. Distribusi medan regangan fasa Al dan Si dalam paduan AlSi *squeeze casting*

Medan Regangan (*Strain Field*)

Nilai regangan rata-rata untuk seluruh volume yang diiradiasi telah didiskusikan di atas. Tetapi tegangan sisa pada kebanyakan agregat padat, sangat jauh dari kehomogenan. Telah disebutkan terdahulu, keberadaan medan regangan inhomogen menghasilkan suatu pelebaran pada profil difraksi. Semua spesimen paduan AlSi yang diamati pada eksperimen ini memperlihatkan beberapa derajat

pelebaran puncak. Diindikasikan dalam Gambar 8 dimana titik-titik dalam penghalusan dihitung berdasarkan persamaan (4) dengan FWHM model Gaussian yang disusun dalam Tabel 1, medan regangan bervariasi terhadap tekanan perah/cor. Harga aktual medan regangan tidak negatif. Dalam regresi antara 150 Pa hingga 400 Pa, garis medan regangan fasa aluminium cenderung menurun landai secara konstan. Diperkirakan fasa aluminium tidak terlalu dipengaruhi besaran tekanan perah pada saat pembentukan bahan paduan. Sementara fasa silikon, memiliki garis medan regangan berbentuk lembah gaussian, yang mengindikasikan kekuatan peregangan bidang fasa silikon dalam spesimen menuju ke titik awal saat tekanan perah ditambah hingga 400 Pa.



Gambar 9. Distribusi tegangan sisa dalam paduan AlSi *squeeze casting*

Tegangan Sisa (*Residual Stress*)

Jarak d (d -spacing) berbanding langsung dengan parameter kisi kristal. Sejalan dengan persamaan (3), maka persamaan (8) dapat digunakan untuk menghitung regangan kisi rata-rata sepanjang arah kristalografi tertentu, dimana d dan d_0 berturut-turut diganti dengan a dan a_0 , b dan b_0 atau c dan c_0 . Kisi a , b dan c merupakan jarak kisi bahan tertegang, dan kisi a_0 , b_0 dan c_0 adalah

jarak kisi bebas tegangan (referensi). Pada kasus ini tensor regangan disesuaikan dengan simetri kristal. Jumlah komponen bebas dapat direduksi menjadi satu atau dua komponen bebas. Dalam struktur kristal uniaksial, seperti struktur Al atau Si, hanya satu komponen bebas diperlukan untuk menyatakan sifat-sifat tensor secara lengkap^[15]. Sepanjang arah lain, regangan dapat dihitung menggunakan aljabar tensor. Penentuan komponen regangan sepanjang arah sumbu prinsip sangat dianjurkan, adalah sumbu-*a* untuk fasa Al dan fasa Si dalam aturan struktur konvensional.

Distribusi tegangan sisa dalam setiap fasa dapat diperoleh dari peregangan kisi fasa yang telah dihitung. Selama eksperimen difraksi dilakukan, tak ada tekanan terpakai, sehingga tegangan sisa dalam setiap fasa dianggap hidrostatis. Regangan kisi rata-rata yang didiskusikan di atas, diperoleh dari penghalusan pola difraksi untuk seluruh jangkauan angular 2θ . Regangan tersebut mewakili harga rata-rata pada beberapa arah dalam bidang difraksi. Pengukuran tegangan ini lebih tepat dengan tegangan hidrostatis daripada tegangan sepanjang arah spesimen tertentu. Tegangan hidrostatis σ , dihitung menggunakan persamaan (7). Pada kondisi ini, regangan ε rata-rata diestimasi sepanjang arah dengan acuan orientasi spesimen yang dihitung berdasarkan persamaan (8). Parameter *E* dan ν yang digunakan dalam perhitungan σ diperoleh dari pengukuran mekanik terpisah yang dilaporkan dalam literatur^[14]. Untuk bahan zirkaloi pada temperatur kamar, parameter mekanik ini berturut-turut adalah 62,696 GPa dan 0,363. Gambar 9 memperlihatkan tegangan hidrostatis yang dihitung sebagai fungsi tekanan perah. Seperti kelakuan regangan kisi, tegangan hidrostatis terhitung dalam fasa Si adalah tegangan tekan, sementara matriks aluminium campuran antara tegangan tekan dan tarik. Dalam spesimen yang mendapat tekanan perah sekitar 150 dan 200 Pa, tegangan tekan yang terjadi pada fasa Al berturut-

turut adalah sekitar -712,5 GPa dan -383,7 GPa dan tegangan tarik dalam spesimen yang mendapat tekanan perah sekitar 300 dan 400 Pa berturut-turut adalah sekitar 493,4 GPa dan 274,0 GPa. Sedang untuk fasa Si selalu berada pada tegangan tekan (negatif), untuk tekanan perah di atas nilai tegangan sisa tekan berturutan adalah: -101,0; -95,9; -69,6 dan -113,7 GPa. Total dalam spesimen AlSi *squeeze* pada tekanan perah tersebut adalah berturutan, terkandung tegangan sisa sebesar -813,5; -479,6; 423,8 dan 160,3 GPa.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian di atas dapat disimpulkan bahwa:

1. Kelakuan tegangan sisa hidrostatis bahan paduan AlSi *squeeze casting* dapat ditentukan *via* fenomena peregangan kisi kristal.
2. Pergeseran dan pelebaran puncak pada pola difraksi dapat mengindikasikan terjadinya fenomena tegangan sisa pada bahan.
3. Pada bahan paduan AlSi peregangan kisi didominasi oleh fasa silikon.
4. Tegangan sisa (σ) hidrostatis dalam bahan paduan AlSi dengan komposisi 97% wt Al dan 3% wt Si berfluktuasi antara -800 GPa dan 400 GPa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih pada Bapak Dr. Sudaryanto, M.Eng. dan Drs. Gunawan, M.Sc. atas saran/diskusinya, Dr. Mardiyanto, M.Eng., Dr. Azis Khan Jahja, Drs. Sulistiyoso, M.T., Drs. Bambang Sugeng, M.T. dan Imam Wahyono, S.ST. yang telah ikut andil dalam pengambilan data penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Specialty Handbook, 1994, *Aluminium and Aluminium Alloys*.
- [2] Mudjijana dan Hadrizal. 1997. „Analisis Kualitas Produk Gokart

- dari Paduan Aluminium". *Prosiding Pertemuan Ilmiah 1997*, Hal. 146-15. PPSM-BATAN, Jakarta.
- [3] Duskiardi. 2001. „Pengaruh Parameter Proses Terhadap sifat Mekanik dan Strukturmikro Produk Squeeze Casting". Tesis Proram Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik UI, Jakarta.
- [4] Firdaus. 2001. „Perancangan Proses Squeeze Casting untuk Pengembangan Flens Motor Sungai". Tesis Proram Studi Teknik Mesin, Fakultas Teknik UI, Jakarta.
- [5] E. S. Siradj. 2000. *Squeeze Casting*, Kekhususan Teknik Manufaktur Program Pascasarjana Bidang Ilmu Teknik Universitas Indonesia.
- [6] T. Surdia dan Shinroku. 2000. *Pengetahuan Bahan Teknik*, PT. Pradnya Paramita Jakarta, Cetakan kelima.
- [7] D. Antarini. 2004. „Pengaruh Tekanan Proses Cor Perah Terhadap Kekerasan dan Struktur Mikro Paduan AlSi Hasil Daur Ulang Bahan Piston". Skripsi Gelar Sarjana Pendidikan, Jurusan Fisika Fakultas Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Negeri Jakarta.
- [8] Almen, J.O. and Black, P.H. 1963. *Residual Stresses and Fatigue in Metals*, Mc. Graw-Hill, New York.
- [9] Bacon, G.E. 1962. "*Neutron Diffraction*", Oxford University Press.
- [10] Allen A.J, Hutchings M.T., Windsor C.G. 1985. „Neutron diffraction methodes for residual stress fields". *Advances in Physics.* : 34,No.4, page : 445-473.
- [11] KLUG,H.P. and ALEXANDER,L.E., Klug H.P., Alexander L.E. 1974. *X-ray Diffraction Procedures*, 2nd ed., page : 618-708, Wiley, New York.
- [12] Cagliotti G., Paoletti A., Ricci F.P.1958. „*Choice of Collimation for a Crystal Spectrometer for Neutron Diffraction*". *Nuc. Instrum.* :3, page : 223-228.
- [13] Wang Xun Li, Hubbard C.R., Alexander K.B., Becher P.F., Derfandez, J.A. Spooner. 1994. *J.Am. Ceram. Soc.*: 77, page : 1569-1575.
- [14] Parikin dkk. 2000. „Pengukuran Tegangan Sisa Paduan AlSi Dengan Teknik Difraksi Neutron dan Analisis Rietveld". unpublished paper.
- [15] Noyan I.C., Cohen J.B. 1987. „*Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpretation*". Springer-Verlag, New York.
- [16] Suminta S. 2011. „Analisis Struktur Kristal Paduan AlSi Hasil Proses Cor Perah dengan metode Rietveld". unpublsh paper.
- [17] Izumi F. 1997. „*A Rietveld-Refinement Program RIETAN-97 for Angle-Dispersive X-Ray and Neutron Powder Diffraction*". NIRIM, Japan.
- [18] Villars P., Calvert L.D. 1991. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2nd edition, Vol.3 & 4, pp. 3824-6 and pp. 4471-2, ASM International, USA.

RIWAYAT PENULIS

Parikin, lahir di Cirebon tanggal 12 November 1966. Menamatkan Strata-1 (S-1) di Universitas Indonesia, FMIPA Jurusan Fisika pada tahun 1992 kemudian menyelesaikan Strata-2 (S-2) pada program STAID-LINK: *Queensland University of Technology (QUT)* di Australia dalam bidang keilmuan Teknologi Material dan Metalurgi tahun 1999. Saat ini bekerja sebagai Peneliti Madya pada Bidang Bahan Industri Nuklir, Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir BATAN, Puspipstek Serpong BANTEN.

PENGGUNAAN SISTEM LAPIS LINDUNG JENIS *POLYURETAN* UNTUK APLIKASI DI DAERAH MARITIM

Ronald Nasoetion

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI
Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang 15314
E- mail : rnasoetion@yahoo.com

Masuk tanggal : 16-10-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PENGGUNAAN SISTEM LAPIS LINDUNG JENIS *POLYURETAN* UNTUK APLIKASI DI DAERAH MARITIM. Lingkungan laut (*marine*) sudah dikenal sebagai lingkungan yang sangat agresif terhadap serangan korosi pada logam. Banyak struktur logam terutama baja, yang terpasang dekat dengan lingkungan laut yang terkorosi seperti struktur bangunan industri, tiang pancang, sarana transportasi laut. Ditinjau dari segi ekonomi hal ini sangat merugikan dan membahayakan khususnya di daerah maritim. Usaha yang dilakukan untuk menanggulangi masalah tersebut di atas adalah antara lain dengan menggunakan lapis lindung (*coating*) yang fungsinya memisahkan logam dan lingkungan yang korosif. Salah satu jenis lapis lindung yang dilakukan penelitiannya adalah dari jenis polyuretan. Hasil penelitian dari 2 jenis produk yang ada di pasaran menunjukkan bahwa jenis polyuretan yang diekspos dengan pengujian laboratorium yaitu uji kabut garam (*salt spray test*), uji kelembaban (*humidity test*) dan UV test selama 168, 336 dan 504 jam serta diekspos di lapangan selama 91 dan 433 hari. Pengujian serta pengamatan seperti blistering, cracking, bending, rusting, impact, adhesion, creepage, chalking, hardness dan color changes. Hasil menunjukkan bahwa jenis polyuretan cocok sebagai salah satu pengendali korosi untuk lingkungan maritim.

Kata kunci : Lingkungan laut, Korosif , Lapis lindung, Polyuretan, Salt spray test, Humidity test, UV test, Pengujian

Abstract

USING *POLYURETAN* TYPE FOR COATING SYSTEM AT MARITIM ENVIRONMENT. *Marine environment has an aggressive corrosion condition that will attack metals easily. There are many steel structures near marine environment such as plant structure, concrete pile, marine transportation and other that were corroded. This condition is disadvantage and dangerous if we take a look from economic side. Surface coating was used to prevent metal surface from corrosive environment. Either one of coating type for this research was used polyuretan. Two kinds of polyuretan products were examined by using salt spray test, humidity test and UV test for exposure times; 168, 336 and 504 h and field test was exposed for 91 and 433 days. Several examinations and evaluations for blistering observation, cracking, bending, rusting, impact, adhesion, creepage, chalking, hardness and color changes has been done. The result shows that polyuretan is suitable for prevention of metal in marine environment.*

Keywords : Marine, Corrosive, Coating, Polyuretan, Salt spray test, UV test, Testing

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara maritim dimana hampir 60 % dari kepulauan yang ada dikelilingi oleh lautan. Indonesia juga mempunyai iklim tropis dengan kelembaban dan curah hujan yang tinggi. Kondisi tersebut menjadikan Indonesia sangat rawan terhadap serangan korosi,

terutama pada sarana transportasi yang beroperasi di laut serta bangunan-bangunan yang berada di tepi pantai maupun di tengah lautan.

Lingkungan laut merupakan lingkungan yang sangat agresif ditinjau dari sisi korosi, karena memberikan laju korosi yang tinggi pada logam. Lingkungan laut yang mengandung uap air, garam,

polusi serta daerah *splash zone* dikenal daerah yang memiliki laju korosi yang tinggi dimana masalah-masalah korosi akan meningkat seiring dengan meningkatnya agresivitas lingkungan.

Korosi yang terjadi di lingkungan laut tersebut mengakibatkan struktur yang terbuat dari logam menjadi menipis, berlubang yang akhirnya terjadi perambatan retakan, perubahan dari sifat mekanik dan sifat fisik yang dapat menyebabkan kegagalan struktur secara tiba-tiba dan mengurangi efisiensi perpindahan panas, serta membuat penampilan menjadi buruk.

Ditinjau dari segi ekonomi fenomena korosi yang terjadi tersebut menimbulkan kerugian secara langsung maupun tidak langsung. Kerugian secara langsung seperti biaya untuk mengganti material-material logam atau alat-alat yang rusak akibat korosi, biaya pengerjaan untuk penggantian material-material logam tersebut, biaya untuk pengendalian korosi dan biaya tambahan untuk membuat konstruksi dengan logam yang lebih tebal (*over design*).

Korosi di daerah maritim tidak bisa dihilangkan sama sekali, hanya bisa dikendalikan laju korosinya. Salah satu usaha untuk mengendalikan korosi adalah memisahkan logam dan lingkungan yang korosif dengan menggunakan lapis lindung (*coating*). Mengingat lingkungan maritim merupakan lingkungan yang rawan terhadap korosi, maka di butuhkan lapis lindung (*coating*) yang mempunyai ketahanan yang baik untuk menanggulangi korosi, karena tidak sedikit kegagalan *coating* terjadi karena kesalahan pemilihan lapis lindung.

Polyuretan merupakan salah satu jenis cat yang dapat diaplikasikan di lingkungan marine. Pemilihan jenis tersebut karena *polyuretan* merupakan salah satu yang paling fleksibel dari semua lapis lindung, mulai dari yang relatif *simple lacquer-type coating* melalui kinerja tinggi pelapis otomotif *high build* lapisan *elastomer* tahan kimia.

LATAR BELAKANG TEORI

Pengendalian Korosi Menggunakan Lapis Lindung

Penggunaan lapis lindung telah lama dilakukan untuk aplikasi dekorasi dan protektif. Semua sarana transportasi, seperti kereta, kapal, mobil, kapal terbang, struktur terpendam bawah tanah, seperti tanki, pipa minyak dan gas, struktur *offshore*, struktur besi dan semua peralatan logam membutuhkan penggunaan lapis lindung untuk tujuan tersebut di atas.

Perlindungan korosi pada struktur di atas dan di bawah tanah menggunakan *protective coating* yang merupakan salah satu metode yang paling ampuh. Dengan mengaplikasikan lapis lindung yang memiliki sifat *high resistivity*, seperti *epoxy*, *vinyl*, *chlorinated rubber*, dan lain-lain, laju aliran arus listrik pada permukaan logam akan terhambat. Dan ketebalan lapis lindung yang tinggi, ketahanan terhadap arus listrik pun juga tinggi. Meningkatnya ketahanan listrik dari logam menggunakan lapis lindung menawarkan metode yang paling bagus untuk metode pencegahan korosi.

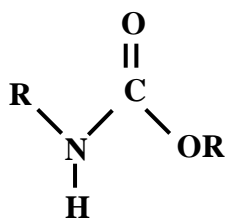
Lapis lindung yang baik harus memiliki sifat-sifat sebagai berikut^[1]:

- Derajat adhesi yang tinggi pada permukaan logam.
- Porositas lapis lindung minimum.
- Ketahanan terhadap aliran elektron.
- Ketebalan yang cukup.
- Laju difusi ion yang rendah, seperti Cl^- dan H_2O .

Polyuretan

Polyuretan merupakan salah satu lapis lindung yang paling fleksibel dari semua jenis, mulai dari aplikasi yang relatif sederhana, kinerja tinggi pada pelapis otomotif dan tahan terhadap bahan kimia. *Polyuretan* biasanya dibentuk oleh reaksi alkohol (R - OH) dengan isosianat (R - NCO) untuk membentuk *uretan*, atau

karbonat, strukturnya ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Struktur uretan ^[1-2]

Polyurethan biasanya terdiri dari dua komponen yang harus dicampur bersama sesaat sebelum pengaplikasian. Salah satu komponen pada umumnya berisi suatu *polyol*, sementara yang lain berisi isosianat.

Kelompok isosianat sangat reaktif, dan *di* - atau *poly*fungsi isosianat dapat digunakan untuk *cross-link* sejumlah resin yang memiliki gugus fungsi hidrogen aktif. Isosianat dapat juga bereaksi dengan alifatik dan aromatik primer amina, *phenolic*, asam karboksilat, amina sekunder, urea dan air. Tidak semua reaksi ini mengakibatkan pembentukan hubungan uretan, dan karenanya *coating* secara teknis bukan uretan. Contoh klasik mengenai hal ini adalah '*moisture cure urethane*', yang sama sekali bukan uretan tetapi sebenarnya sebuah polyurea.

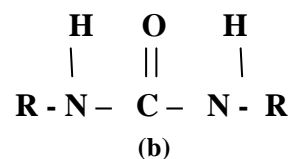
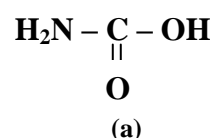
Ketika suatu diol bereaksi dengan diisosianat, menghasilkan polimer linier, berdasarkan rantai uretan. Jika terdapat air, uretan dapat bereaksi dengan isosianat untuk membentuk asam carbamic (Gambar 2a). Asam carbamic tidak stabil dan mudah terurai untuk membentuk amina dan karbon dioksida. Karena amina sangat reaktif terhadap kelompok isosianat, uretan akan bereaksi membentuk *disubstituted urea* (Gambar 2b).

Meskipun reaksi dari isosianat dengan air lebih lambat daripada reaksi isosianat dengan kelompok hidroksil primer, laju reaksi isosianat dengan amina primer lebih cepat dari reaksi hidroksil isosianat - primer. Namun, laju reaksi relatif dapat berubah dengan konsentrasi yang berbeda,

suhu dan katalis, yang membuat studi pelapis seperti semua menjadi menarik.

Reaksi di atas semua terjadi pada suhu kamar, dan dapat dipercepat oleh penggunaan katalis seperti amina tersier dan senyawa organotin. Isosianat juga dapat bereaksi dengan asam karboksilat, tapi pada suhu tinggi, untuk membentuk amida.

Isosianat digunakan dalam lapis lindung, biasanya dibagi menjadi dua jenis, yaitu aromatik dan alifatik ^[1].



Gambar 2. (a) Struktur asam carbamic; (b) Struktur umum dari *disubstituted urea* ^[1]

Dari Tabel 1 di bawah terlihat bahwa uretan mempunyai ketahanan yang baik di dalam beberapa lingkungan yang korosif. Ini adalah dasar pemilihan jenis *polyuretan* digunakan untuk penelitian ini.

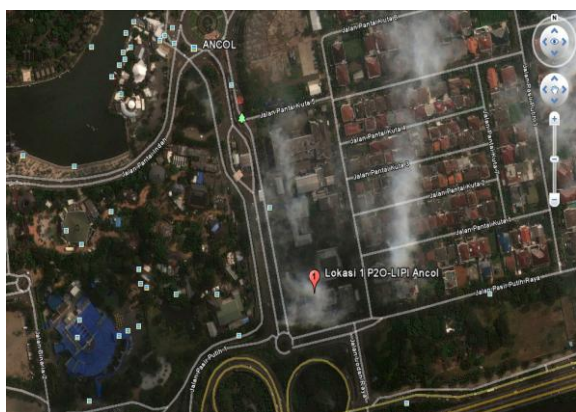
Tabel 1. Ketahanan beberapa jenis cat pada lingkungan yang berbeda^[1]

Jenis cat	NILAI KETAHANAN TERHADAP							
	Asam	Basa	Garam	Pelarut	Air	Cuaca	Oksidasi	Abrasi
Dasar minyak	1	1	6	2	7	10	1	4
Alkyd	6	6	8	4	8	10	3	6
Chlorinated rubber	10	10	10	4	10	8	6	6
Coal tar epoxy	8	8	10	7	10	4	5	4
Catalyzed epoxy	9	10	10	9	10	8	6	6
Silicone alkyd	4	3	6	2	8	9	4	4
Vinyl	10	10	10	5	10	10	10	7
Uretan	9	10	10	9	10	8	9	10
Zn (inorganic)	1	1	5	10	5	10	10	10

Keterangan : 1 : Paling jelek
10 : Paling baik

PERCOBAAN

Percobaan untuk penelitian ini dilakukan di laboratorium dan lapangan. Untuk penelitian laboratorium dilakukan di laboratorium Korosi Puslit Metalurgi-LIPI, sedangkan untuk lapangan dilakukan di daerah yang dianggap dekat dengan tepi pantai yaitu di Pusat penelitian Oceanografi (P2O), LIPI Ancol (Gambar 3).



Gambar 3. Lokasi penelitian di lapangan, Pusat Penelitian Oceanografi-LIPI Ancol

Percobaan di laboratorium menggunakan alat uji salt spray, humidity dan UV dengan waktu ekspos 168, 336 dan 504 jam. Percobaan di lapangan dilaksanakan di Pusat Penelitian Oceanografi (P2O) LIPI, Ancol, sampel di ekspos dengan menggunakan rak selama 91 dan 433 hari.

Pembuatan Sampel

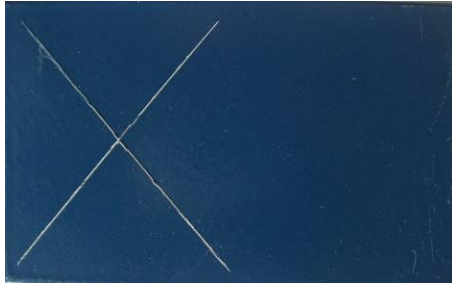
Sampel yang digunakan dalam percobaan pada penelitian ini adalah pelat baja karbon rendah sesuai dengan standar ASTM A 36 dengan ketebalan 1 mm dan 2 mm. Pelat baja karbon rendah dibuat persegi dengan ukuran 75 x 150 mm. Foto pelat baja karbon rendah yang digunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 4.



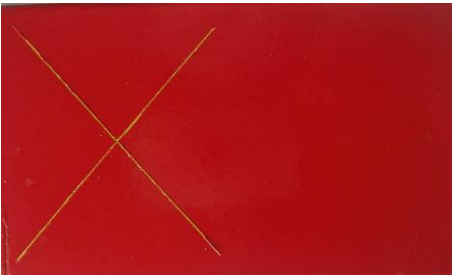
Gambar 4. Sampel penelitian berupa pelat baja karbon ASTM A 36

Sampel untuk Penelitian

Sampel yang dipersiapkan untuk penelitian di laboratorium maupun lapangan diberi lapis lindung *polyuretan* yang diproduksi oleh 2 produsen. Kedua sampel ditandai dengan sampel A dan B seperti terlihat pada Gambar 5.



(a)



(b)

Gambar 5. Sampel untuk pengujian menggunakan produk poliuretan yang berbeda, dengan kode sampel; (a) A, dan (b) B

Persiapan Permukaan

Proses persiapan permukaan sebelum aplikasi *coating* pada pelat baja karbon rendah ASTM A 36 dilakukan proses *blasting* dengan menggunakan alat *abrasive finishing equipment*.

Material abrasif untuk *blasting* menggunakan pasir silika (*silica sand*) dan *brown aluminium oxide* dengan spesifikasi seperti pada Tabel 2.

Hasil proses *blasting* dengan menggunakan pasir silika ukuran 60 mesh mendapatkan anchor sekitar 25 μm . Profil yang dihasilkan sesuai dengan yang dipersyaratkan dalam material safety data sheet (MSDS) dari cat jenis *Polyuretan* yang akan digunakan yaitu sebesar Sa.2½. Alat uji bantu untuk pemeriksaan secara visual dengan pembesaran 5x (kekasaran permukaan material logam/substrate) menggunakan *keane-tator* dan *KTA surface profile*.

Pada pengujian adhesi hasilnya dapat *Pull Off* (PO) artinya seluruh lapis lindung saat ditarik menggunakan *dolly* yang direkatkan pada lapis lindung tertarik sampai ke *substrate*, yang diharapkan pada pengujian ini adalah *pull off* untuk mengetahui seberapa besar daya adesinya. *No pull off* (NPO) menunjukkan bahwa lapis lindung tidak ikut tertarik. Sedangkan bila terjadi *delamination* (Del) ini mengartikan bahwa lapis lindung yang tertarik adalah antara *primer* dan bagian atasnya (*top coat*) jadi tidak sampai ke *substrate*.



Pembuatan Rak

Rak percobaan untuk memasang sampel material di lapangan terbuat dari bahan baja karbon dan *polyethylene* (PE). Gambar 6 menunjukkan rak untuk penyimpanan sampel di lapangan.



Gambar 6. Rak percobaan sebagai tempat penyimpanan pelat baja karbon ASTM A 36

Tabel 2. Karakteristik silica sand dan aluminium oxide sebagai material abrasif untuk pengujian abrasif pada sampel pelat baja karbon rendah ASTM A 36

Karakteristik	Silica Sand	Brown Aluminium Oxide
Type	Naturally Occuring	Manufactured
Shape	Angular	Angular
Hardness	5 – 6 Mohs	9 Mohs
Bulk Density (Kg/m ³)	1600	2400
Specific Gravity (g/cc)	2,8	3,9 – 3,94
Comparative Recyclability	Low	Medium
Typical Chemical Composition	Al ₂ O ₃ : max 0,80% Fe ₂ O ₃ : max 0,08% SiO ₂ : min 98%	Al ₂ O ₃ : >94,0% Fe ₂ O ₃ : <0,16% TiO ₂ : <3,6% SiO ₂ : <1,3% CaO : <0,5%
Picture		

HASIL PERCOBAAN

Percobaan Laboratorium

Hasil percobaan di laboratorium terhadap pelat baja karbon rendah ASTM A36 menggunakan alat uji kabut garam (*salt spray*) untuk ketebalan pelat 207 dan 286 mikron ditunjukkan pada Tabel 3. Teramati sampel A mengalami inisiasi retakan setelah dilakukan evaluasi kekuatan pelapisan (*coating*) menggunakan uji impak dan adanya retakan setelah uji tekuk (*bending*) pada waktu ekspos 504 jam sedangkan sampel B tidak mengalami kerusakan.

Sedangkan daya adhesi terkuat dimiliki oleh sampel A sebesar 2,8 MPa kondisi Pull Off.

Hasil percobaan di laboratorium terhadap pelat baja karbon rendah ASTM A36 menggunakan alat uji kabut garam (*salt spray*) untuk ketebalan pelat 212 dan 334 mikron ditunjukkan pada Tabel 4. Teramati adanya blistering pada sampel B pada seluruh waktu ekspos. Hasil bending menunjukkan delaminasi pada sampel A, sedangkan untuk hasil impak terlihat adanya inisiasi retakan pada kedua sampel (Tabel 4).

Hasil percobaan di laboratorium terhadap pelat baja karbon rendah ASTM A36 menggunakan alat uji ultra violet

(UV) untuk ketebalan pelat 246 dan 436 mikron ditunjukkan pada Tabel 5. Terjadi retak pada sampel A setelah bending, sedangkan inisiasi retakan timbul pada kedua sampel setelah uji impak pada waktu ekspos 504 jam (Tabel 5).

Tabel 6 menunjukkan hasil evaluasi dengan blister, crack, rust, impact, bending, creepage dan adhesi terhadap pelat baja karbon rendah setelah diekspos di lapangan pada waktu ekspos 91 dan 433 hari.

Tabel 3. Hasil percobaan di laboratorium dengan alat uji salt spray terhadap sampel pelat baja karbon rendah ASTM A36 ketebalan rata-rata 207 dan 286 mikron dengan menggunakan dua jenis poliuretan (kode A dan B)

Kode sampel	Waktu Ekspos (Jam)	Tebal rata2 (µm)	Evaluasi					
			Blistering	Cracking	Rust %	Bending	Impact	Adhesion [MPa]
A	168	286	No	No	No			
B		207	No	No	No			
A	336	286	No	No	No			
B		207	No	No	No			
A	504	286	No	No	No	Crack	8 cm Initial crack	2,8 PO 3,5 NPO
B		207	No	No	No	No Crack	6 cm Initial crack	1,7 PO 1,6 PO

Catatan : Pengujian Bending, Impact dan Adhesion dilakukan pada waktu ekspos terakhir (504 jam)

Tabel 4. Hasil percobaan di laboratorium dengan alat uji salt spray terhadap sampel pelat baja karbon rendah ASTM A36 dengan ketebalan 212 dan 334 mikron menggunakan dua jenis poliuretan (kode A dan B)

Kode sampel	Waktu Ekspos (jam)	Tebal rata-rata (µm)	Evaluasi					
			Blistering	Cracking	Rusting %	Bending	Impact	Adhesion [MPa]
A	168	334	No	No	No			
B		212	6-few	No	No			
A	336	334	No	No	No			
B		212	6-medium	No	No			
A	504	334	No	No	No	Del	7 cm Initial crack	3,5 PO 2,8 NPO
B		212	6-medium	No	No	No Crack	7 cm Initial crack	1,2 PO 1,4 PO

Catatan : Pengujian Bending, Impact dan Adhesion dilakukan pada waktu ekspos terakhir (504 jam)

Tabel 5. Hasil percobaan di laboratorium dengan alat uji Ultra Violet (UV) terhadap sampel pelat baja karbon rendah ASTM A36 menggunakan dua jenis poliuretan dengan ketebalan 246 (sampel B) dan 436 mikron (sampel A)

Kode sampel	Waktu Ekspos (jam)	Tebal Rata-Rata (µm)	Evaluation									
			Blister	Crack	Rust %	Chalk	Color change	Bend	Impact	Hardness	Adhesion MPa	
A	168	436	No	No	No	No	No					
B		246	No	No	No	No	No					
A	336	436	No	No	No	No	No					
B		246	No	No	No	No	No					
A	504	436	No	No	No	No	No	Crack	8 cm Initial crack	H (Primer) HB (Top)	2,95 N PO 3,9 NPO	
B		246	No	No	No	No	No	No crack	6 cm Initial crack	HB (Prim) HB (Top)	1,2 PO 1,4 PO	

Catatan : Pengujian Bending, Impact , Hardness dan Adhesion dilakukan pada waktu ekspos terakhir (504 jam)

Tabel 6. Hasil percobaan di lapangan terhadap sampel pelat baja karbon rendah ASTM A36 menggunakan dua jenis poliuretan dengan ketebalan 453 (sampel A) dan 266 mikron (sampel B)

Kode sampel	Waktu Ekspos (hari)	Tebal rata-rata (μm)	Evaluasi							
			Blister	Crack	Rust %	Impact	Bending	Creepage		Adhesion MPa
								mm	RN	
A	91	453	No	No	No	7 cm Initial crack	crack	0	10	-3,1 del Top-Und 3,0 del Top-Und
B		266	No	No	No	6 cm Initial crack	No crack	0	10	-30 PO -3,0 PO
A	433	453	No	No	No	7 cm Initial crack	crack	0	10	-3,0 del Top-Und -2,9 del Top-Und
B		266	No	No	No	5 cm Initial crack	No crack	4	5	-2,9 PO -2,8 PO

PEMBAHASAN

Pengujian dengan *Salt Spray Test*

Blistering, terjadi karena preparasi permukaan yang kurang baik sehingga masih ada udara ataupun produk korosi yang terperangkap di bawah lapis lindung tersebut. Selain itu bisa juga disebabkan bila lapisan cat paling atas yang akan mengering lebih cepat dan lapisan bawahnya masih banyak mengandung solvent akan menguap. Uap solvent tersebut akan terjebak di bawah lapisan yang telah kering dan mendesak lapisan tersebut sehingga menjadi gelembung^[3].

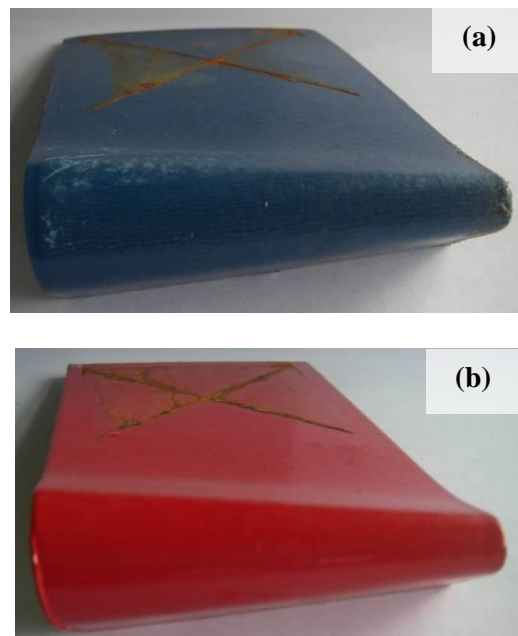
Cracking, terjadi retak/pecah sampai ke substrat, hal ini terjadi karena formula cat yang kurang baik dan terjadi pemuaiian substrat oleh karenanya dibutuhkan lapis lindung yang elastis^[3].

Rusting, proses *salt spray* adalah simulasi untuk lingkungan yang agresif (Cl) hingga untuk lapis lindung yang ketebalan tertentu dan kurang baik maka produk korosi (*rust*) terjadi.

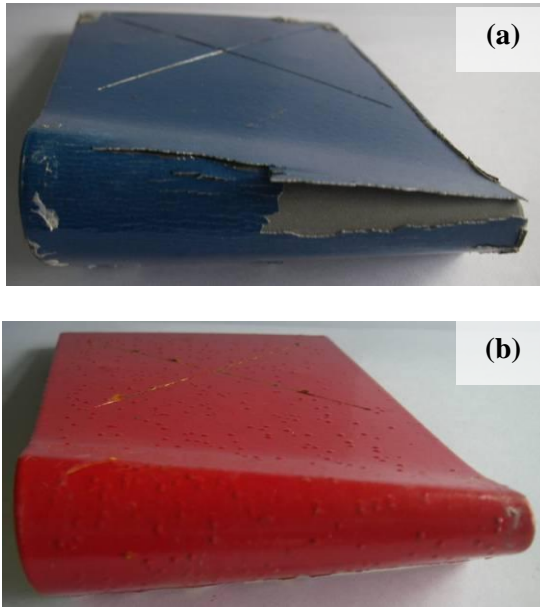
Dari pengujian dengan *salt spray* dengan ketebalan lapis lindung A = 286 μm dan B = 207 μm terlihat bahwa ketahanan terhadap *rusting* setelah

diekspos selama 168, 336 dan 504 jam sangat baik.

Untuk proses *bending* seperti terlihat pada Gambar 7.



Gambar 7. Hasil bending setelah *salt spray test* selama 504 jam pada pelat baja karbon rendah ASTM A36 hasil coating poliuretan untuk : (a) Sampel A; (b) Sampel B



Gambar 8. Hasil bending setelah uji kelembaban (*humidity test*) selama 504 jam pada pelat baja karbon rendah ASTM A36 hasil coating poliuretan untuk; (a) Sampel A, dan (b) Sampel B

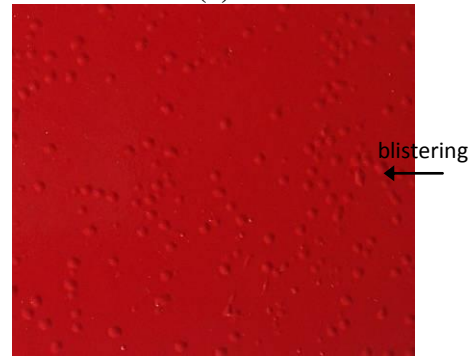
Pada hasil pengujian *bending* terhadap pelat baja karbon rendah ASTM A36 yang telah dilapis dengan poliuretan dari hasil pengujian dengan *salt spray* (Gambar 7) maupun pengujian *humidity* (Gambar 8) dan *UV test* (Gambar 10) menunjukkan bahwa untuk sampel A terjadi *crack* sedangkan pada sampel B tidak terjadi *crack*. Hal ini disebabkan karena selain daya adhesi dari lapis lindung A (antara *primer* dan *substrate*) kurang baik juga dimungkinkan oleh elastisitasnya yang kurang baik.

Pengujian dengan Humidity Test

Pengujian *humidity* ini memang dilakukan pada kondisi kelembaban yang tinggi ($\pm 90\%$). Pada pengujian baik pada *salt spray* maupun *UV test* (Gambar 10) tidak terjadi adanya *blistering* akan tetapi pada *humidity test* teramati sampel B mengalami *blistering* (Gambar 9). Terjadinya *blistering* dipengaruhi oleh kecepatan difusi dari uap air ke permukaan logam, dimana hal ini dipengaruhi oleh ketebalan lapisan dan tingkat kepadatan lapisan.

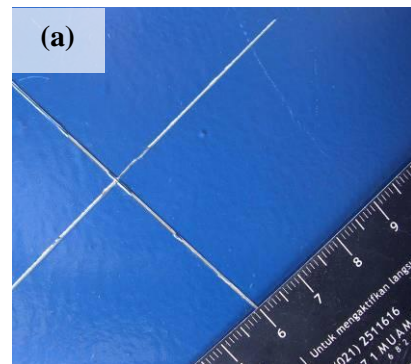


(a)

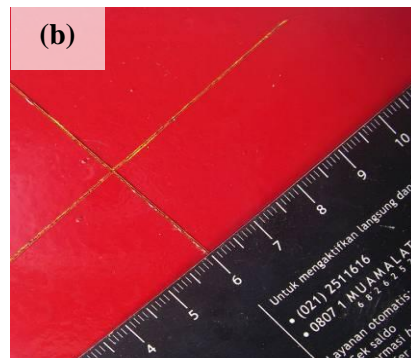


(b)

Gambar 9. Hasil pengujian *humidity test* pada pelat baja karbon rendah ASTM A36 hasil coating dengan poliuretan pada waktu ekspos 504 jam. (a) Sampel A, (b) Sampel B

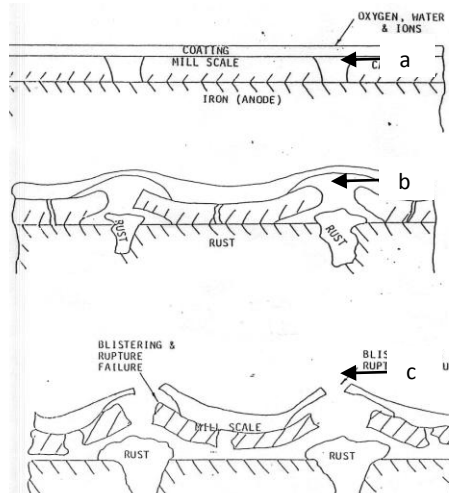


(a)



(b)

Gambar 10. Hasil pengujian UV test di laboratorium pada pelat baja karbon rendah hasil coating dengan poliuretan pada waktu ekspos 504 jam untuk (a) Sampel A; (b) Sampel B



Gambar 11. Mekanisme terjadinya *blistering*^[3]

Mekanisme terjadinya blistering ditunjukkan pada Gambar 11. Dari ilustrasi blistering pada Gambar 11a, pada awalnya lapis lindung yang dilakukan pada *substrate* karena preparasi permukaan kurang sempurna maka saat pelapisan masih ada udara yang terperangkap ataupun pelapisan yang tidak sempurna. Hal ini menyebabkan pada *substrate* terjadi daerah anoda dan katoda. Kondisi ini menyebabkan terbentuknya produk korosi hingga terlihat menggelembung akibat desakan produk korosi (Gambar 11b). Produk korosi ini semakin lama semakin besar volumenya sehingga lama kelamaan lapis lindung akan pecah (Gambar 11c).

Pengujian dengan UV Test

Percobaan di Lapangan

Gambar 12 menunjukkan pelat baja karbon rendah hasil coating dengan poliuretan saat diekspos di lapangan.



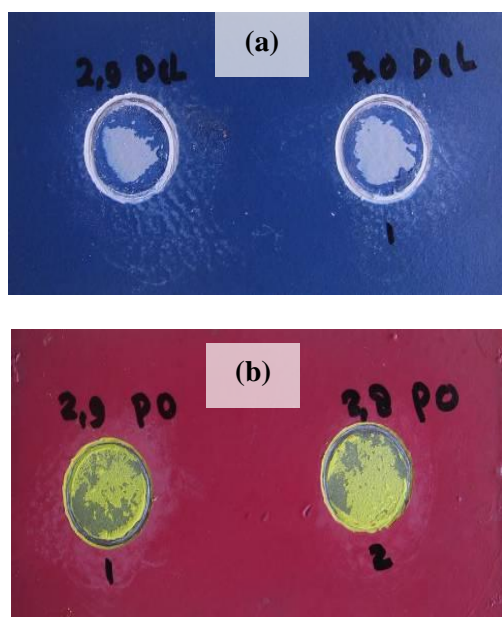
Gambar 12. Pelat baja karbon rendah ASTM A36 hasil coating poliuretan tersusun dalam rak penelitian di lapangan

Hasil pengujian di lapangan berbeda dengan di laboratorium karena lingkungan luar dipengaruhi oleh beberapa faktor, khususnya pengotor-pengotor baik dari industri maupun kendaraan bermotor. Akan tetapi dari pengujian selama 91 dan 433 hari penampilan dari kedua jenis lapis lindung *polyuretan* ini menunjukkan hasil yang baik.

Hal ini dimungkinkan karena lapis lindung *polyuretan* berfungsi sebagai *barrier effect* yaitu dapat menciptakan rintangan atau hambatan yang kuat untuk memisahkan permukaan material dengan air dan oksigen.

Selain itu untuk mengetahui pengaruh atmosfer terhadap *polyuretan* maka pengujian mekanik dan fisik dibutuhkan untuk mengetahui mekanisme degradasi secara kimiawi sehingga hasilnya dapat dievaluasi.

Adhesion Test Hasil Pengujian di Lapangan



Gambar 13. Hasil adhesion test pada pelat baja karbon rendah ASTM A36 hasil coating poliuretan setelah diekspos di lapangan dengan waktu ekspos 91 dan 433 hari untuk; (a) Sampel A, (b) Sampel B

Sebelum diekspos di lapangan Adhesion untuk sampel A = 4,0 del primer dan 3,0 del top/primer sedangkan sampel B = 3,3 del primer dan 2,6 del primer. Setelah dilakukan pengujian di lapangan sampel A = 3,3 del dan 3,0 del sedangkan sampel B = 2,9 PO dan 2,8 PO (Gambar 13).

KESIMPULAN

Dari percobaan yang dilakukan baik di laboratorium dan di lapangan maka dapat diambil kesimpulan antara lain :

1. Lapis lindung jenis polyuretan yang diekspos pada salt spray test untuk waktu 168, 336 dan 504 jam menunjukkan penampilan yang baik terlihat tidak terjadi blistering, cracking maupun rusting
2. Lapis lindung jenis polyuretan yang diekspos pada UV test untuk waktu 168, 336 dan 504 jam menunjukkan penampilan yang baik terlihat tidak

terjadi blistering, cracking maupun rusting

3. Lapis lindung jenis polyuretan yang diekspos pada humidity test untuk waktu 168, 336 dan 504 jam menunjukkan penampilan yang baik untuk sampel A akan tetapi sampel B terlihat adanya blistering sedangkan untuk cracking maupun rusting tidak terjadi.
4. Untuk ke tiga pengujian di laboratorium terlihat pada bending test, sampel A terjadi crack sedangkan pada sampel B tidak terjadi crack.
5. Lapis lindung jenis polyuretan yang diekspos di lapangan untuk waktu 91 dan 433 hari menunjukkan penampilan yang baik terlihat tidak terjadi blistering, cracking maupun rusting.
6. Lapis lindung jenis polyuretan yang digunakan dalam penelitian ini secara umum cocok untuk lingkungan maritim.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Drs. Sundjono dan rekan-rekan di Bidang Konservasi Bahan – Pusat Penelitian Metalurgi LIPI untuk diskusi dan bantuannya hingga terlaksana penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Charles G. Munger. 1984. „Corrosion Prevention by Protective Coatings”, NACE, Houston Texas.
- [2] Denny A. Jones. 1992. „Principles and Prevention of Corrosion”, Macmillan Publishing Company, New York.
- [3] ASM Handbook. „Corrosion”, ASM International, Vol. 13.

RIWAYAT PENULIS

Ronald Nasoetion, Alumni Akademi Geologi dan Pertambangan jurusan Metalurgi lulus tahun 1977. Melanjutkan pendidikan S1 di Institut Teknologi Bandung jurusan Metalurgi, lulus S1 tahun 1984 dan lulus S2 jurusan Rekayasa Korosi tahun 1994. Sejak tahun 1977 sampai dengan sekarang bekerja di Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI, Serpong.

ANALISA KERUSAKAN PADA ATAP ZINCOATING DI LINGKUNGAN ATMOSFER INDUSTRI

Moch. Syaiful Anwar, Cahya Sutowo, Andika Widya Pramono, Budi Priyono, Ronald Nasoetion

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI
Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang 15314
E – mail : msyifulan04@gmail.com

Masuk tanggal : 10-09-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

ANALISA KERUSAKAN PADA ATAP ZINCOATING DI LINGKUNGAN ATMOSFER INDUSTRI.

Telah terjadi kerusakan pada atap salah satu pabrik di Kawasan Industri di Bekasi. Atap tersebut telah dilindungi oleh lapisan *zinccoating*. Namun, setelah pemakaian selama 16 bulan, atap tersebut telah mengalami kerusakan. Bentuk kerusakannya adalah deposit berwarna kecoklatan tebal dan tipis yang menempel pada atap tersebut. Pada tulisan ini, analisa kerusakan yang dilakukan antara lain pemeriksaan visual, SEM-EDAX, metalografi, uji kerapatan deposit, dan analisa laju korosi. Hasil menunjukkan bahwa warna kecoklatan yang menempel pada atap tersebut disebabkan karena adanya deposit besi oksida dari udara. Adanya deposit tersebut mengakibatkan terjadi korosi galvanik antara deposit besi oksida dengan *zinccoating*. Laju korosi terbesar ditemukan pada atap dengan deposit warna kecoklatan tebal.

Kata kunci : Atmosfer industri, Atap, Zincoating, Korosi galvanik, Deposit, Analisa kerusakan

Abstract

DAMAGE ANALYSIS OF ZINCOTED ROOF IN THE INDUSTRIAL ATMOSPHERIC. *There has been damage to the roof of a factory in Industrial Area in Bekasi. The roof has been coated by a zinccoating. However, after 16 months of usage, the roof has been damaged. The form of damage is thick and thin brownish deposits that stick on the roof. In this paper, the analysis of the damage include visual inspection, SEM-EDAX, metallography, test of deposit density, and analysis of the corrosion rate. The results showed that the color brown that sticks to the roof caused by the deposit of iron oxide from the air. The existence of deposits resulted in galvanic corrosion between iron oxide deposit and zinccoating layers. Greatest corrosion rate was found in the roof with a thick brownish deposits.*

Keywords : Industrial atmospheric, Roof, Zincoating, Galvanic corrosion, Deposits, Analysis of damage

PENDAHULUAN

Salah satu pabrik di Kawasan Industri di kota Bekasi selesai dibangun pada bulan Desember 2008. Bangunan tersebut menggunakan atap yang terlapis oleh material zinc (seng). Pada bulan April 2010 telah ditemukan adanya kerusakan pada atap bangunan pabrik. Bentuk kerusakannya adalah deposit berwarna kecoklatan tebal dan tipis yang menempel pada atap tersebut.

Zinc (seng) merupakan suatu material yang paling penting dalam mengendalikan korosi pada baja di lingkungan atmosferik. Baja terlapis seng telah dipakai di dalam bangunan, konstruksi bodi motor, kontainer, dan lain-lain. Seng memiliki sifat tahan korosi meskipun terekspos pada kelembaban tinggi. Pada kelembaban relatif 99 % nilai laju korosi pada seng sebesar 0,007 g/m²/hari. Tetapi suatu produk korosi yang higroskopis dapat terbentuk di atas

permukaan seng baru yang basah kecuali disimpan di dalam ruangan dengan kelembaban (*humidity*) rendah pada beberapa minggu^[1].

Korosi atmosferik merupakan salah satu bentuk korosi yang paling mudah dilihat oleh mata dibandingkan dengan bentuk korosi lainnya, misalnya jembatan berkarat, tiang bendera berkarat, bangunan, dan monumen *outdoor*^[2].

Banyak variabel yang mempengaruhi sifat dari proses korosi atmosferik. Kelembaban relatif, temperatur, konten sulfur dioksida, konten hidrogen sulfida, klorida, curah hujan, debu, posisi logam yang terekspos udara, dan lokasi geografis logam tersebut^[3].

Pada tulisan ini bertujuan untuk menganalisa dan membahas kerusakan yang terjadi pada atap tersebut. Analisa kerusakan yang dilakukan antara lain pemeriksaan visual, SEM-EDAX, metalografi, uji kerapatan deposit, dan analisa laju korosi.

PROSEDUR PERCOBAAN

Material

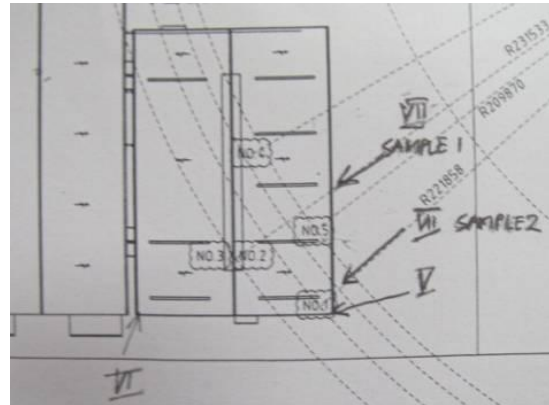
Material substrat yang digunakan pada atap ini adalah baja karbon rendah. Komposisi kimia material ini dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia material substrat atap

Unsur (%berat)							
C	Mn	Si	P	S	Al	Impuritis	Fe
0,09	0,37	0,01	0,01	0,01	0,04	0,25	Bal.

Titik Pengambilan Sampel Atap

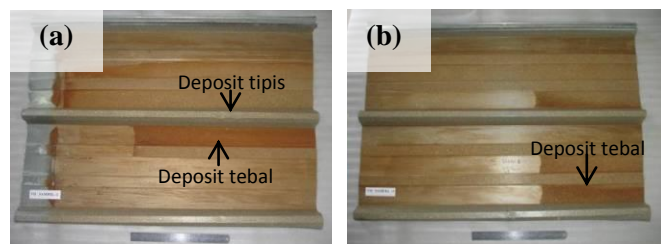
Titik pengambilan sampel atap yang rusak adalah di titik VII sampel 1 (satu) dan titik VII sampel 2 (dua) sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Lokasi pengambilan sampel

Prosedur Pengujian

Berdasarkan pengamatan visual, titik pengamatan berada pada titik VII sampel 1 diambil pada bagian warna kecoklatan tebal dan tipis, sedangkan titik VII sampel 2 hanya diambil pada bagian warna kecoklatan tipis. Hal tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 2. Titik pengamatan (a) sampel 1 dan (b) sampel 2 di titik VII

Pada titik VII sampel 1 (satu) dan sampel 2 (dua) masing-masing dipotong sesuai ukuran standard uji kemudian dilakukan pengujian sebanyak 3 (tiga) kali pengulangan. Pengujian tersebut antara lain: uji SEM-EDAX dan XRD dilakukan pada penampang permukaan sampel, uji mikroskop optik^[4-5] pada penampang melintang sampel, uji kerapatan *zinc coating* (lapis seng)^[6-7], dan laju korosi pada penampang permukaan sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

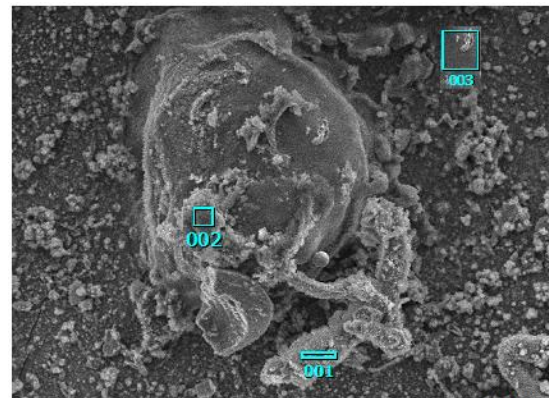
Uji SEM-EDAX

Gambar 3 menunjukkan hasil uji SEM (*scanning electron microscope*) pada sampel 1 keoklatan tebal dan tipis. Pada sampel 1 keoklatan tebal memiliki deposit lebih rapat daripada sampel 1 keoklatan tipis. Adanya deposit tersebut disebabkan karena adanya pengotor dari udara yang menempel di atas atap.

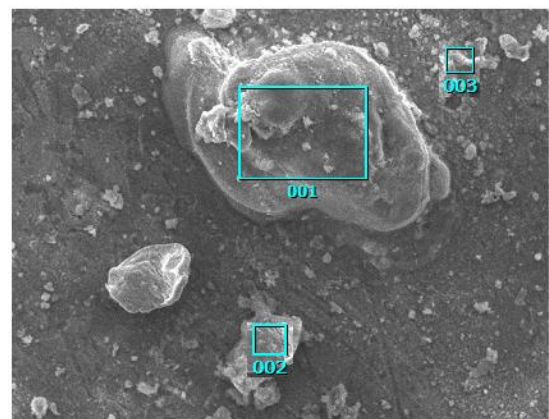
Gambar 3c menunjukkan hasil uji SEM pada sampel 2 keoklatan tebal. Sampel 2 keoklatan tebal memiliki bentuk deposit berbeda dengan bentuk deposit sampel 1 keoklatan tebal. Hal ini disebabkan karena perbedaan lokasi antara sampel 1 dan 2.

Pada Tabel 2 menunjukkan hasil uji EDAX dari unsur-unsur yang terkandung di dalam deposit sampel 1 dan 2. Pada tabel tersebut menunjukkan adanya unsur pengotor yang berasal dari udara.

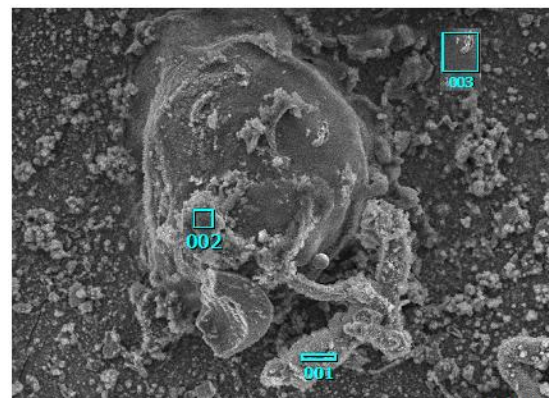
Pada sampel 1 unsur pengotornya adalah C, O, Al, Si, Na, S, K, P, Ca, Mn, dan Mo dan Fe. Pada sampel 1 deposit tebal unsur dominan adalah Fe=28,76%, O=29,60% dan Zn=16,26%, sedangkan pada sampel 1 deposit tipis unsur yang dominan adalah Fe=12,38%, O=33,96%, dan Zn=34,32% (Tabel 2). Pada sampel 2 unsur pengotornya adalah C, O, Al, Si, S, Ca, dan Fe. Sampel 2 (dua) deposit tebal unsur yang dominan adalah Fe=34,55%, O=27,60% dan Zn=27,91% (Tabel 2).



(a)



(b)



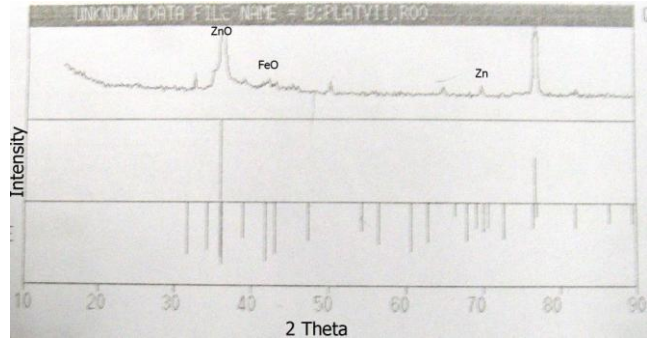
(c)

Gambar 3. Foto hasil SEM pada permukaan atap dengan pembesaran 100 μm (a) sampel 1 deposit tebal, dan (b) sampel 1 deposit tipis, dan (c) sampel 2 deposit tebal

Karena relatif banyaknya unsur-unsur pengotor yang berasal dari udara mengakibatkan terjadinya deposit di atas permukaan atap yang didominasi oleh besi oksida dengan tingkat oksidasi yang berbeda-beda sehingga menjadikan degradasi perubahan warna pada atap dan hal ini dapat menginisiasi terjadinya kerusakan lapisan Zn yang ditunjukkan dengan adanya penurunan kadar Zn pada sampel deposit tebal dibandingkan dengan sampel deposit tipis (Tabel 2).

Uji XRD (X-Ray Diffraction)

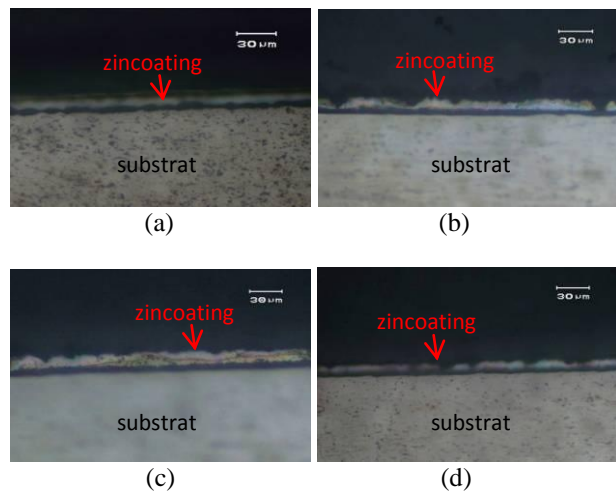
Gambar 4 menunjukkan hasil uji XRD pada sampel atap yang terdeposit. Pada gambar tersebut menunjukkan intensitas senyawa didominasi oleh senyawa ZnO, FeO, dan Zn. Adanya senyawa besi oksida yang berdeposit di atas permukaan atap tersebut mengakibatkan terjadinya korosi galvanik. Korosi galvanik ini dapat terjadi ketika ZnO dan Zn yang memiliki potensial lebih negatif dari pada besi oksida saling kontak di udara mengakibatkan Zn terkorosi.



Gambar 4. XRD atap yang terdeposit

Hasil Metalografi

Gambar 5 menunjukkan struktur mikro pada sampel atap baru dan sampel atap yang rusak (sampel 1 deposit tebal dan tipis, dan sampel 2 deposit tebal). Pada gambar tersebut, sampel atap baru menunjukkan lapisan zinc yang merata, sedangkan pada sampel atap rusak menunjukkan lapisan zinc yang tidak rata lagi.



Gambar 5. Struktur mikro sampel atap dengan mikroskop optik dengan etsa larutan nital (a) sampel atap baru, (b) sampel 1 deposit tebal, (c) sampel 1 deposit tipis, (d) sampel 2 deposit tebal

Berdasarkan Gambar 5, lapisan zincoated pada sampel baru memiliki ketebalan rata – rata 16 µm. Sampel 1 deposit tebal dan tipis menunjukkan ketebalan minimal 5 µm dan 10 µm. Dan pada sampel 2 deposit tebal menunjukkan ketebalan minimal 7 µm. Sehingga pada

Tabel 2. Hasil uji EDAX sampel 1 dan 2

Unsur	sampel 1 (% berat)		sampel 2 (% berat)
	deposit tebal	deposit tipis	deposit tebal
C	14,72	12,59	8,26
O	29,6	33,96	27,6
Al	3,62	0,96	3,11
Si	8,52	14,3	2,91
Na	-	1,25	-
S	0,53	0,82	0,44
K	0,91	-	-
P	0,71	0,87	-
Ca	0,89	0,8	1,32
Mn	-	8,21	-
Mo	-	1,29	-
Fe	28,76	12,38	34,55
Zn	16,26	34,32	27,91

sampel 1 deposit tebal mempunyai ketebalan lapisan *zinccoating* paling tipis dibandingkan dengan sampel 1 deposit tipis dan sampel 2 deposit tebal. Penipisan pada lapisan *zinccoating* ini disebabkan karena terkikisnya lapisan zinc oleh proses korosi galvanis antara ZnO dengan FeO.

Uji Kerapatan Atap Zinccoating

Tabel 3 menunjukkan hasil uji kerapatan *zinccoating* pada sampel atap baru dan sampel atap yang terdeposit. Nilai kerapatan *zinccoating* pada sampel atap baru sebesar 184 g/m². Sampel 1 deposit tebal mengalami penurunan berat lapisan sebesar 10 % dari sampel baru. Sampel 1 deposit tipis mengalami penurunan berat lapisan sebesar 4 % dari sampel baru. Sampel 2 deposit tebal mengalami penurunan berat lapisan sebesar 7 % dari sampel baru. Jadi dapat disimpulkan bahwa sampel 1 deposit tebal terjadi penipisan lapisan *zinccoating* lebih besar daripada sampel lainnya.

Tabel 3. Uji kerapatan *zinccoating* pada sampel atap baru dan sampel atap terdeposit

Sampel atap baru (g/m ²)	sampel 1 (g/m ²)		sampel 2 (g/m ²)
	deposit tebal	deposit tipis	deposit tebal
184	166	177	171

Laju Korosi Atap Zinccoating

Tabel 4 menunjukkan hasil perhitungan laju korosi atap *zinccoating*.

Tabel 4. Laju korosi atap *zinccoating* pada sampel atap baru dan sampel atap terdeposit

	Kerapatan <i>zinccoating</i> (g/m ²)	kerapatan <i>zinccoating</i> yang hilang (g/m ²)	Laju korosi (g/m ² /years)	Corrosion Category ISO 9223
Sampel atap baru	184			
Sampel 1 :				
#deposit tebal	166	18	13,5	C3: Moderate
#deposit tipis	177	7	5,25	C3: Moderate
Sampel 2	171	13	9,75	C3: Moderate

Dengan waktu pemakaian atap selama 16 bulan maka laju korosi mulai terbesar sampai terkecil ditemukan pada sampel 1 deposit tebal sebesar 13,5 g/m²/years, sampel 2 sebesar 9,75 g/m²/years, dan sampel 1 deposit tipis sebesar 5,25 g/m²/years. Menurut ISO 9223 laju korosi yang dialami oleh atap *zinccoating* masuk kedalam kategori ‘moderate’^[8].

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil pengujian dan pembahasan maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Penyebab utama warna kecoklatan pada atap *zinccoating* adalah adanya pengotor atau deposit yang didominasi oleh besi oksida. Besi oksida yang berasal dari udara memiliki tingkat oksidasi yang berbeda-beda ketika menempel pada permukaan atap.
2. Kandungan deposit didominasi oleh senyawa besi oksida.
3. Adanya senyawa besi oksida di dalam kandungan deposit mengakibatkan terjadinya korosi galvanik pada permukaan atap yang terekspos udara, yang mengakibatkan lapisan *zinccoating* terkorosi.
4. Laju korosi lapisan *zinccoating* yang terjadi pada sampel 1 deposit tebal, sebesar 13,5 g/m²/years, lebih tinggi dari pada sampel 1 deposit tipis (5,25 g/m²/years) dan sampel 2 deposit tebal (9,75 g/m²/years).

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Ahmad Zaki. 2006. *Principle of corrosion engineering and corrosion control*. Edition 1st. Butterworth-heinemann. UK. page 569.
- [2] R.R. Pierre. 2008. *Corrosion Engineering Principles and Practice*. McGrawHill. USA. page 329
- [3] Schweitzer P.A. 2007. *Fundamentals of Metallic Corrosion*. Second Edition. Taylor & Francis Group. page 39.
- [4] ASM-Metal Handbook.1992. *Metallography and Microstructures*. Vol. 9. American Society for Metal, Metals Park. Ohio.
- [5] American Standart Testing of Material E 407. 1993. *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*.
- [6] American Standart Testing of Material B 487. 1985. *Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of a Cross Section*.
- [7] Japanese Industrial Standards H 0401. *Test methods for hot dip galvanized coatings*. JIS H 0401.
- [8] ISO 9223:1992. *Corrosion of metals and alloy - Corrosivity of atmospheres – Classification*.

RIWAYAT PENULIS

Moch. Syaiful Anwar lahir di Surabaya 20 Maret 1985. Latar belakang penulis adalah post graduate. Penulis menerima gelar Magister Sains di program studi Materials Science di Universitas Indonesia Jakarta pada bulan Juli 2012. Beliau bekerja di Pusat Penelitian Metalurgi LIPI sejak tahun 2008 sampai sekarang. Posisi penulis saat ini adalah Kandidat Peneliti.

ANALISA KERUSAKAN PIPA EKSPAN PADA KETEL UAP UNIT PENGOLAHAN MINYAK BUMI

Eka Febriyanti

Balai Besar Teknologi Kekuatan Struktur (B2TKS) – BPPT

Kawasan Puspitek Serpong Tangerang 15314

E - mail : eka.ndut@yahoo.com

Masuk tanggal : 04-07-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

ANALISA KERUSAKAN PIPA EKSPAN PADA KETEL UAP UNIT PENGOLAHAN MINYAK BUMI. Tulisan ini membahas tentang kombinasi antara serangan lelah dan korosi sebagai faktor penyebab kebocoran pipa ekspans dari ketel uap dan memberi solusi pencegahan pada kasus yang sama pada masa yang akan datang. Pemeriksaan pada pipa radiant section dari ketel uap menggunakan metode pengamatan visual, fraktografi, struktur mikro, uji kekerasan, analisa komposisi kimia, pemeriksaan SEM (*scanning electron microscope*), serta uji komposisi produk korosi dengan EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Hasil metalografi memperlihatkan retak transgranular merambat dari diameter luar ke permukaan dalam. Analisa produk korosi dengan EDS juga mengkonfirmasi bahwa produk korosi berupa besi oksida terdapat pada permukaan luar pipa ekspans yang diteliti. Korosi terjadi karena proses pembakaran yang tidak sempurna dalam sistem ketel uap, sementara kelelahan pada material pipa (*fatigue*) muncul akibat perpaduan antara siklus beban (*vibration load*) dan dinamika temperatur. Sehingga disimpulkan bahwa penyebab kerusakan adalah kombinasi antara serangan *fatigue* dan proses korosi yang muncul pada diameter luar pipa ekspans dari ketel uap.

Kata kunci : Ketel uap, Pipa ekspans, Retak, Lelah, Korosi

Abstract

FAILURE ANALYSIS OF TUBE EXPAND IN OIL PROCESSING UNIT BOILER SYSTEM. This paper discussed about combinations between fatigue and corrosion as a factor that cause expand tube leaking of boiler, and give solution to prevent similar case in future. Examinations are carried out such as visual and macrography, metallography, hardness testing, chemical composition analysis, SEM (*scanning electron microscope*) and EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Microstructure examination shows transgranular cracks propagated from outside into inside diameter. Additional data obtained from EDS analysis confirm the presence of iron oxide as a corrosion product on the surface of expand tube. Corrosion was occurred due to imperfect firing process on boiler system, while fatigue failure was initiated by cyclic of loading and temperature. This study concluded that the failure occurred due to fatigue failure and corrosion on the expand pipe of boiler system.

Keywords : Boiler, Tube expand, Crack, Fatigue, Corrosion

PENDAHULUAN

Pada unit pengolahan minyak, peran ketel uap (*boiler*) sangat penting dalam rangkaian proses produksi. Kerusakan yang terjadi pada ketel uap dapat menyebabkan seluruh rangkaian produksi terhenti, akibatnya kerugian yang diderita akan cukup besar.

Salah satu komponen pipa dari ketel uap (*boiler*) mengalami indikasi rusak dan bocor di area *radiant section* pada posisi

ekspans. Kemudian pipa-pipa tersebut diteliti dan dianalisa di laboratorium analisa kerusakan untuk dicari penyebab kerusakan yang telah terjadi pada pipa radiant section tersebut.

Pipa *radiant section* pada posisi ekspans merupakan bagian dari sistem ketel uap yang digunakan untuk transportasi cairan minyak bumi. Pada umumnya selama pengoperasian pipa ekspans terkena beban mekanis berupa

vibrasi secara berulang dan temperatur thermal.

Umumnya pipa *radiant section* untuk ketel uap (*boiler*) menggunakan material ASTM A 192 [1-2]. Komposisi kimia dan sifat mekanik material pipa radiant section sesuai standar ASTM A 192 ditunjukkan pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Komposisi kimia material standard ASTM A 192^[1-3]

Unsur	% berat (wt %)
C	0,06-0,18
Mn	0,27-0,63
P	Max. 0,035
S	Max. 0,035
Si	Max. 0,25

Tabel 2. Kekuatan tarik material standard ASTM A 192^[1-3]

Tensile strength, min. [MPa]	325
Yield strength, min. [MPa]	180
Elongation in 2 in. Atau 50 mm, min.	35
Kekerasan (Hardness Number-HB)	Maks. 37

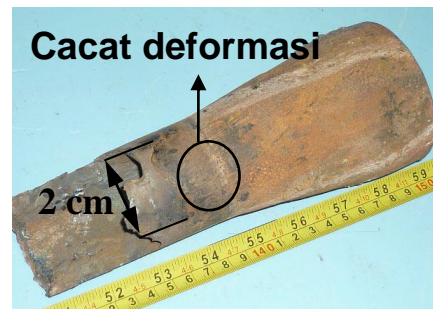
Tujuan penelitian masalah kegagalan pipa radiant section antara lain yaitu :

- Mengidentifikasi penyebab kerusakan dan kebocoran pipa radiant section sehingga dapat dilakukan langkah-langkah penanggulangan selanjutnya untuk mencegah terjadinya pengulangan kerusakan yang sejenis.
- Membandingkan karakteristik material pipa radiant section di posisi ekspand yang diperiksa di laboratorium uji dengan spesifikasi standard material yang diinginkan.

METODOLOGI PENELITIAN

1. Bahan dan Metode

Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah adalah pipa *radiant section* di posisi ekspand yang mengalami kerusakan dan kebocoran. Posisi yang diambil untuk penelitian ada 2 yaitu no.65 (Gambar 1) dan no.66 (Gambar 2).



Gambar 1. Pipa No.65 yang mengalami retak sepanjang 2 cm dan cacat deformasi akibat beban tarik-ekspand



Gambar 2. Pipa No. 66 yang mengalami retak

Spesifikasi, data dan kondisi operasi pipa radiant section ditunjukkan pada Tabel 3 - 5.

Tabel 3. Spesifikasi material pipa uji

Jenis Pipa	<i>Furnace Pipe</i>
Lokasi Pipa	<i>Radiant Section</i>
Material Pipa Ekspand	ASTM A 192
Tebal Pipa, [mm]	4

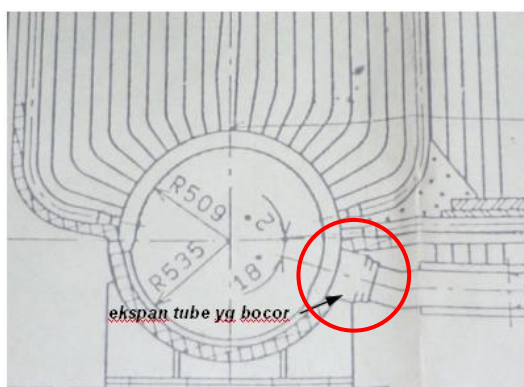
Tabel 4. Data operasional material pipa uji

Tekanan steam, [kg/cm ²]	64,5
Tekanan desain, [bar]	77
Temp. Steam di outlet superheater, [°C]	470

Tabel 5. Kondisi operasi ketel uap

Flow feed water, [ton/jam]	125
Flow steam, [ton/jam]	125

Gambar 3 menunjukkan posisi pipa radiant section yang mengalami kerusakan.



Gambar 3. Gambar skema pipa radiant section di posisi ekspand yang mengalami kerusakan dan kebocoran

2. Pengujian

Setelah dilakukan proses pemotongan pada pipa radiant section di posisi ekspand yang mengalami kerusakan dilanjutkan ke tahapan selanjutnya yaitu pengujian.

Pengujian yang dilakukan meliputi pemeriksaan visual pada daerah yang retak, pemeriksaan makrografi, pemeriksaan struktur mikro, pengujian kekerasan, analisis komposisi kimia material pipa, pemeriksaan dengan scanning electron microscopy (SEM), serta uji komposisi produk korosi dengan metode energy dispersive spectroscopy (EDS).

Pemeriksaan visual dilakukan untuk mengidentifikasi lokasi kerusakan, bentuk kerusakan, dan untuk menentukan daerah

awal penyebab rusak yang nantinya dipilih untuk pemeriksaan lebih mendalam. Metode ini dilakukan dengan memeriksa kondisi dan kontur daerah yang rusak secara akurat lalu didokumentasikan dengan kamera digital.

Bersamaan dengan pemeriksaan visual, pemeriksaan makrografi menggunakan mikroskop stereo untuk mengidentifikasi awal kerusakan di permukaan daerah bocor atau retak sehingga area tersebut dapat diekspos pada perbesaran yang lebih tinggi dibandingkan pemeriksaan visual, sehingga informasi lebih jelas dapat diperoleh dari hasil pemeriksaan makrografi. Pemeriksaan makrografi dilakukan dengan perbesaran 12 x. Pemeriksaan makrografi mengacu pada standard ASTM E 340-00.

Pemeriksaan metalografi menggunakan mikroskop optik dilakukan untuk memeriksa awal rusak lebih detail dan sekeliling daerah rusak yang berhubungan dengan struktur mikro dan perubahannya selama proses pengoperasian. Sebagai tambahan, pemeriksaan metalografi dilakukan untuk memeriksa kemungkinan adanya microvoid, retak mikro, ataupun cacat mikro lainnya yang mungkin ada dan berpengaruh sebagai penyebab kerusakan dan kebocoran pipa. Hasilnya lalu didokumentasikan dengan kamera digital. Persiapan benda uji metalografi mengacu pada standard ASTM E 3-01 yang meliputi beberapa tahapan antara lain :

1. Pemotongan benda uji metalografi berupa material tube no.65 dan tube no.66 menggunakan gerinda tangan makita
2. Proses pembentukan/pencetakan sampel uji menggunakan bubuk technovit atau acryfix yang dicampur dengan cairan pengeras dengan perbandingan tertentu, dimana campuran cairan tersebut menjadi keras perlu waktu ± 1 jam.
3. Proses grinding / pengampelasan menggunakan mesin grinding tangan Struers dan kertas ampelas silicon karbida (SiC) dengan berbagai kekasaran, yaitu kombinasi dari 80,120,

220, 360, 500, 600, 800, 1000, dan 1200 mesh.

4. Proses pencucian menggunakan alkohol 95 % kemudian dikeringkan dengan peralatan pengering (*hair dryer*).
5. Proses polishing/pemolesan sampel uji pipa memanfaatkan diamond bentuk pasta.
6. Selanjutnya dilakukan proses mikroetsa sampel uji pipa yang mengacu pada standard ASTM E 407-01 dimana larutan yang digunakan adalah Nital 2%.

Pengujian kekerasan dari pipa *radiant section* dilakukan di sekeliling daerah rusak untuk mengetahui kemungkinan terjadinya perubahan nilai kekerasan yang mungkin menyebabkan rusak ataupun untuk menemukan adanya bukti *work hardening* akibat deformasi. Metode yang digunakan yaitu metode indentasi *vickers microhardness* mengacu pada ASTM E 92. Beban yang digunakan adalah 5 kgf dengan menggunakan indentor intan. Metode Vickers menggunakan alat yang disebut *vickers microhardness* tester kemudian hasil yang didapat diukur dengan mikroskop dan dihitung dengan menggunakan tabel nilai kekerasan Vickers Hardness Number (VHN).

Analisis komposisi kimia terhadap pipa *radiant section* menggunakan alat *optical emission spectrometry (OES)*. Pemeriksaan dilakukan untuk membandingkan komposisi kimia material dasar terhadap material standard pipa yaitu ASTM A 192. Selain itu, pengujian juga digunakan untuk mengevaluasi terjadinya kemungkinan degradasi material. Pemeriksaan komposisi kimia mengacu pada standard ASTM E 415-99a.

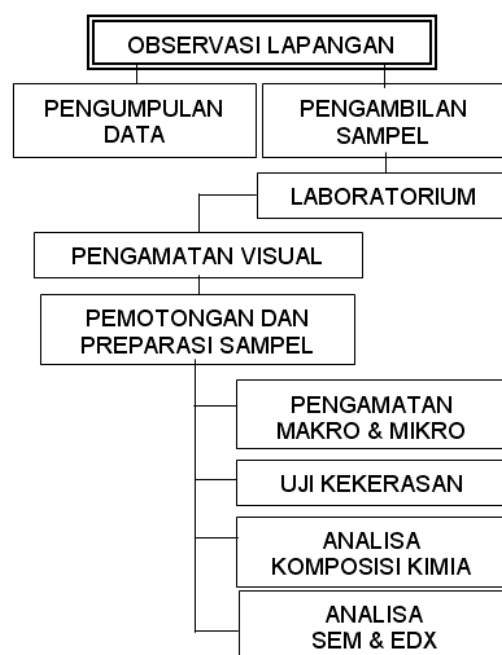
Preparasi terhadap sampel uji komposisi kimia pada material pipa dengan cara melakukan grinding dan mengamplas dengan kekasaran 40 CCW.

Analisis SEM dilakukan pada permukaan daerah rusak untuk memeriksa bentuk kebocoran lebih detail lagi dan untuk menemukan bukti lain yang

mungkin ada dan berperan pada awal kerusakan.

Analisa produk korosi menggunakan metode *energy dispersive spectroscopy (EDS)* untuk memeriksa adanya elemen mencurigakan seperti ion agresif atau ion korosif yang mungkin berperan pada kerusakan selanjutnya.

Metode pengujian dan pemeriksaan terhadap pipa *radiant section* di posisi ekspand secara jelas dapat dilihat pada diagram alir yang ditunjukkan dalam Gambar 4.



Gambar 4. Flowsheet (lembar alir) pemeriksaan dan pengujian terhadap pipa ekspand yang mengalami kerusakan

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemeriksaan Visual dan Makrografi

Pemeriksaan secara visual dan makrografi pada permukaan pipa ketel uap *radiant section* di posisi ekspand no. 65 memperlihatkan adanya retak sepanjang 2 cm (Gambar 5).

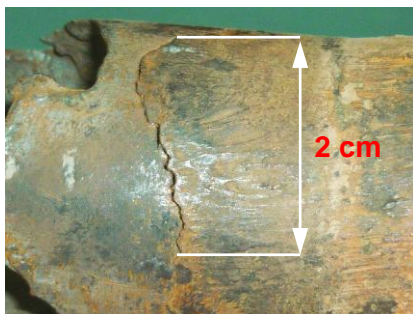
Retak yang terjadi dalam bentuk *circumferential* (melingkar) tersebut diindikasikan akibat beban tarik - *ekspand* ketika proses *plugging* (Gambar 6). Pada

permukaan patahan pipa tersebut dapat dilihat bahwa alur patah diawali dari diameter luar (Gambar 7).

Pemeriksaan visual dan makrografi pada permukaan luar pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no. 66 memperlihatkan retak dalam arah *circumferential* (melingkar), arah *horizontal*, dan arah 45° terhadap sumbu pipa (Gambar 8-9).



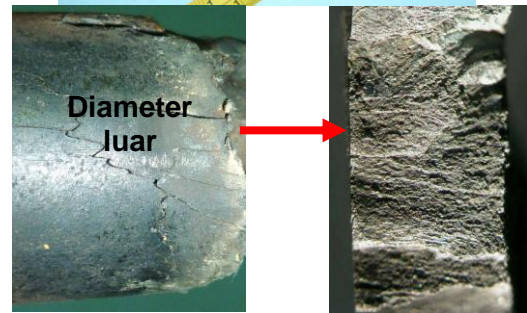
Gambar 5. Pipa *radiant section* di posisi ekspand No.65 yang retak



Gambar 6. Foto makro mengalami retak dalam bentuk *circumferential* (melingkar)



Gambar 7. Alur patah pipa *radiant section* di posisi ekspand no. 65 diawali dari diameter luar



Gambar 8. Pipa *radiant section* di posisi ekspand no. 66 mengalami kerusakan



Gambar 9. Perbesaran dari Gambar 8

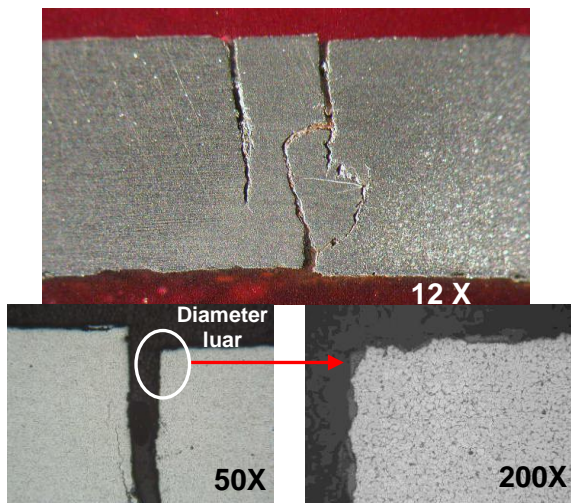
Pemeriksaan Struktur mikro

Pemeriksaan struktur mikro yang dilakukan terhadap pipa *radiant section* di posisi ekspand no. 65 memperlihatkan adanya retak yang merambat dari diameter luar ke permukaan dalam (Gambar 10). Retak merambat dalam bentuk retak pada batas butir (*intergranular*) yang berisikan produk korosi yang diindikasikan berasal dari debu bahan bakar (Gambar 11).

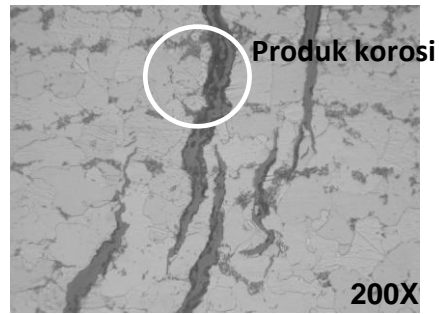
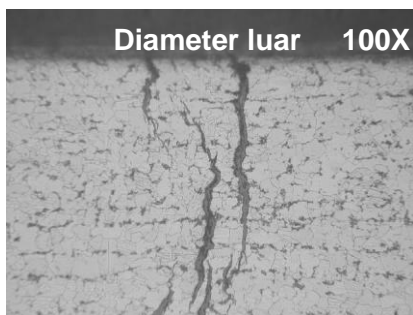
Adanya produk korosi diperkuat dengan bukti hasil pemeriksaan analisa EDS pada Tabel 10.

Pada pemeriksaan struktur mikro pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no.66 juga memperlihatkan adanya bentuk serangan retak batas butir (Gambar 12-15). Pada daerah retak tersebut juga berisikan produk korosi yang diindikasikan berasal dari debu bahan bakar (Gambar 11 dan 15). Bahkan struktur mikronya pun telah mengalami deformasi akibat beban tarik-ekspand (Gambar 14-15).

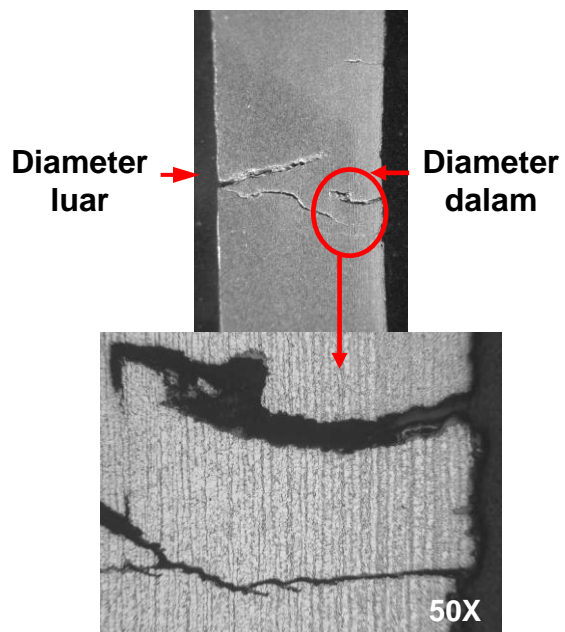
Secara umum struktur mikro pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no. 65 dan 66 terdiri dari ferit (daerah terang) dan perlit (daerah gelap) yang masing-masing dapat dilihat pada Gambar 10-11 dan Gambar 13-15.



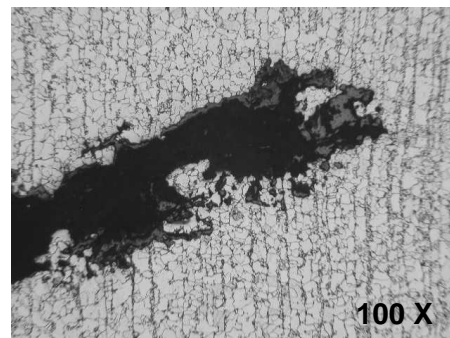
Gambar 10. Struktur mikro pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no.65 memperlihatkan adanya retak dari diameter luar. Etsa : Nital 2%.

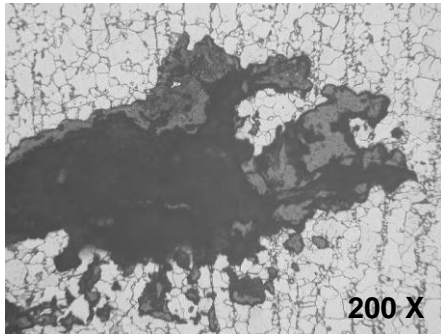


Gambar 11. Bentuk retakan berupa retak *intergranular* / retak batas butir dan terdapat pula produk korosi di dalam retak tersebut. Struktur mikro berupa ferit (daerah terang) dan perlit (daerah gelap). Etsa Nital 2%.

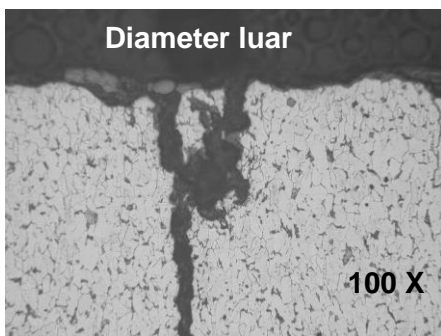


Gambar 12. Foto mikro potongan memanjang pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no.66. Etsa Nital 2 %

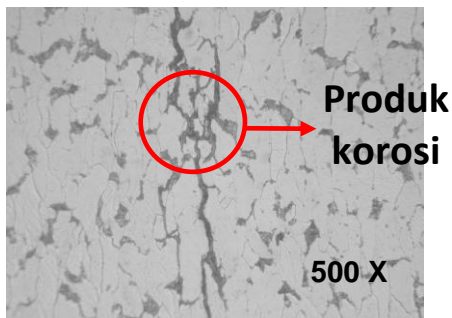




Gambar 13. Struktur mikro akhir retak (lihat lingkaran gambar 10) berupa ferit (daerah terang) dan perlit (daerah gelap) serta produk korosi. Etsa : nital 2%



Gambar 14. Struktur mikro pipa *radiant section* di posisi ekspand no. 66 terdiri dari ferit (daerah terang) dan perlit (daerah gelap) dengan jenis retak *intergranular* (retak batas butir). Etsa: nital 2%



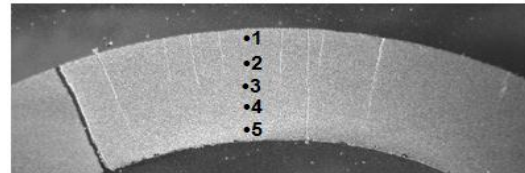
Gambar 15. Perbesaran dari Gambar 14. Etsa: nital 2%

Pengujian Kekerasan

Pengujian kekerasan dari pipa *radiant section* dilakukan untuk mengetahui perubahan sifat kekerasannya.

Dari hasil pengujian kekerasan pada kedua sampel menunjukkan bahwa rata-rata nilai kekerasan material potongan melingkar pipa *radiant section* di posisi ekspand no.65 dan potongan memanjang

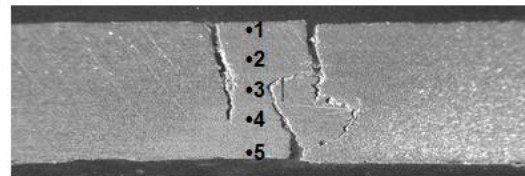
pipa *radiant section* di posisi ekspand no. 66 masing-masing sebesar 206 VHN dan 201 VHN (Tabel 6 dan Tabel 7). Kekerasan kedua pipa tersebut melebihi nilai kekerasan standard ASTM A 192 yaitu maksimal 144 VHN.



Gambar 16. Sampel uji kekerasan pipa *radiant section* No. 65

Tabel 6. Hasil pengujian kekerasan pipa *radiant section* di posisi ekspand no.65

No.	Harga Kekerasan (VHN)
<i>Pipa Radiant Section No.65</i>	
1	209
2	210
3	210
4	200
5	211
Rata-rata (VHN)	206



Gambar 17. Sampel uji kekerasan pipa *radiant section* No. 66

Tabel 7. Hasil pengujian kekerasan pipa *radiant section* di posisi ekspand No.66

No.	Harga Kekerasan (VHN)
<i>Pipa Radiant Section No.66</i>	
1	203
2	204
3	201
4	201
5	192
Rata-rata (VHN)	201

Analisa Komposisi Kimia

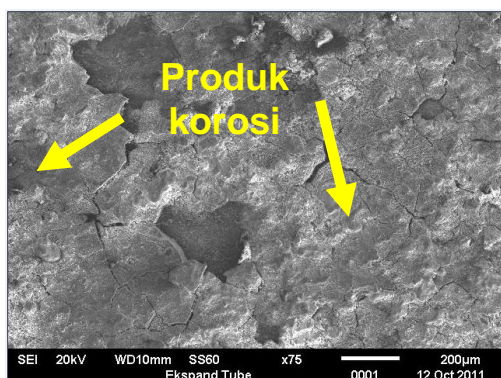
Hasil pengujian komposisi kimia material pipa *radiant section* dapat dilihat pada Tabel 8. Dari hasil uji kekerasan menunjukkan bahwa material pipa ekspand sesuai dengan material standard ASTM A 192.

Tabel 8. Komposisi kimia material pipa *radiant section* hasil pengujian dengan OES

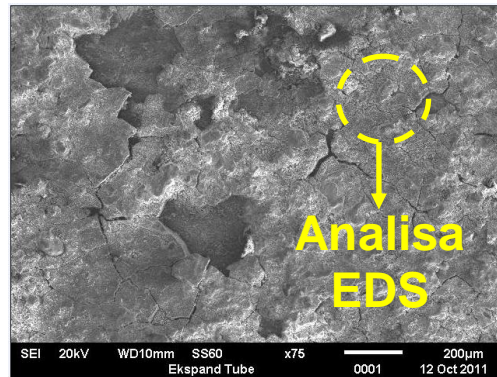
Unsur	% berat	Unsur	% berat
Fe	Sisa	Cu	0,116
C	0,094	W	0,003
Si	0,171	Sn	0,001
Mn	0,518	Al	0,007
Ni	0,081	Pb	0,024
Cr	0,156	Nb	0,001
Mo	0,027	S	0,0027
V	0,00095	P	0,0094

Analisa SEM

Hasil pemeriksaan dengan SEM dan EDS pada permukaan luar pipa *radiant section* di posisi ekspand yang bocor, dapat dilihat pada Gambar 18 dan Tabel 9. Tampak di permukaan luar pipa terdapat produk korosi berupa debu. Pada pipa *radiant section* di posisi ekspand yang bocor yang bocor terdeteksi unsur-unsur seperti karbon (C), silikon (Si), sulfur (S), kalium (K), dan kalsium (Ca) yang diindikasikan dari bahan bakar.



Gambar 18. Foto hasil SEM permukaan luar pipa *radiant section* di posisi *ekspand*.



Gambar 19. Permukaan luar pipa ekspand yang dianalisa EDS

Tabel 9. Komposisi produk korosi permukaan luar pipa *radiant section*

Produk korosi pipa luar <i>radiant section</i>			
Unsur	% berat	Unsur	% berat
C	19,39	K	0,12
O	52,29	Ca	0,26
Al	3,25	Ti	1,77
Si	1,15	V	0,33
P	0,37	Fe	19,78
S	0,40	Ni	0,89

PEMBAHASAN

Material yang digunakan untuk pipa *radiant section* adalah baja karbon rendah yang mempunyai struktur mikro ferit (daerah terang) dan perlit (daerah gelap) [1-3]. Hasil pemeriksaan metalografi pada pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no. 65 memperlihatkan adanya retak *intergranular* yang merambat dari diameter luar ke permukaan dalam (Gambar 10). Selain itu, juga terlihat adanya produk korosi yang diindikasikan berasal dari debu bahan bakar pada retak tersebut (Gambar 11).

Fenomena yang sama juga terjadi pada pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no.66 (Gambar 12 -15). Bahkan struktur mikro nya pun telah mengalami deformasi akibat beban tarik-*ekspand* (Gambar 14-15). Dari gambar tersebut jelas terlihat

bahwa butiran ferit memipih akibat beban tarik-ekspand.

Hasil pengujian kekerasan terhadap material pipa *radiant section* di posisi ekspand no. 65 dan pipa *ekspand* no. 66 masing-masing berkisar antara 200 VHN s/d 211 VHN (Tabel 6) dan 192 VHN s/d 204 VHN (Tabel 7). Hasil uji kekerasan tersebut menunjukkan bahwa nilai kekerasan kedua sampel material melebihi standard ASTM A 192 yang diperbolehkan yaitu maksimal 144 VHN^[1-3]. Hal ini diperjelas dengan adanya deformasi pada kedua struktur mikro pipa *radiant section* akibat beban tarik-*ekspand* ketika proses *plugging* pada masing-masing pipa (Gambar 12 dan 14-15).

Komposisi kimia dari material pipa *radiant section* dapat dilihat pada Tabel 8. Dari hasil uji tersebut memperlihatkan bahwa material pipa *radiant section* memenuhi spesifikasi standard ASTM A 192 (Tabel 1).

Dalam pengoperasiannya material pipa *radiant section* mengalami siklus beban atau tegangan berupa beban mekanis oleh getaran vibrasi dan siklus temperatur. Kedua beban tersebut menghasilkan kerusakan lelah (*fatigue*)^[4,5]. Tipe kerusakan ini dibuktikan dengan retak batas butir yang merambat dari diameter luar ke permukaan dalam pipa *radiant section*.

Ditambah dengan unsur-unsur korosif seperti unsur karbon (C), oksigen (O), kalium (K), sulfur (S), magnesium (Mg), silikon (Si), dan aluminium (Al) menyebabkan material pipa *radiant section* mengalami serangan korosi. Hal ini diperjelas dengan pemeriksaan struktur mikro terhadap kedua pipa *radiant section* yang memperlihatkan adanya produk korosi di butiran ferit pada struktur mikronya (Gambar 11, 15). Elemen-elemen pada produk korosi tersebut diindikasikan berasal dari debu bahan bakar.

Dari hasil pemeriksaan EDS produk korosi mengandung elemen karbon (C) sebesar 19,39%. Unsur karbon yang cukup

tinggi tersebut diindikasikan berasal dari debu bahan bakar akibat proses pembakaran yang tidak sempurna. Sedangkan dengan ditemukannya unsur kalium (K) dan sulfur (S) pada produk korosi menunjukkan bahwa apabila kedua unsur tersebut bersenyawa dan membentuk senyawa potassium pyrosulfate ($K_2S_2O_7$) maka nantinya akan menghasilkan deposit yang bersifat korosif pada permukaan luar^[5-6].

Fenomena serangan yang terjadi pada pipa *radiant section* karena perpaduan antara siklus beban berupa getaran yang ditambah dengan serangan korosi yang diindikasikan berasal dari bahan bakar secara bersamaan selama sistem ketel uap beroperasi. Kedua pembebanan tersebut menimbulkan retak lalu retak merambat sampai material pipa *radiant section* mengalami kebocoran. Serangan ini dikenal dinamakan dengan korosi lelah (*fatigue corrosion*)^[7-8].

KESIMPULAN

Dari penelitian terhadap pipa ekspand yang mengalami kegagalan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut :

- Karakteristik material dari pipa *radiant section* di posisi *ekspand* sesuai dengan standard material ASTM A 192
- Pipa *radiant section* di posisi *ekspand* no. 65 dan no. 66 mengalami kebocoran akibat serangan *fatigue corrosion* (korosi lelah) yang merambat dari diameter luar ke permukaan dalam.
- Kerusakan pipa *radiant section* dikombinasikan oleh perpaduan tegangan dari beban mekanis berupa getaran dan siklus temperatur (dinamika thermal) yang ditambah dengan unsur-unsur *korosif* seperti elemen karbon (C), oksigen (O), kalium (K), sulfur (S), magnesium (Mg), silikon (Si), dan aluminium (Al) yang diindikasikan berasal dari debu bahan bakar selama sistem ketel uap beroperasi hingga menyebabkan

perambatan retak di beberapa lokasi dikenal dengan korosi lelah (*fatigue corrosion*).

SARAN

Untuk menghindari terjadinya fenomena korosi lelah (*fatigue corrosion*) pada pipa ekspand selanjutnya, maka perlu dilakukan tindakan pencegahan antara lain^[9-10] :

- Memeriksa kondisi permukaan luar tube secara periodik dengan pemeriksaan visual maupun dengan metoda NDT seperti Replika Teknik (untuk melihat kondisi struktur mikro), pengukuran nilai kekerasan (dengan Equotip Hardness Tester), pengukuran OD dan ketebalan (dengan UT, dll).
- Melakukan mechanical cleaning pada permukaan luar tube agar terbebas dari produk korosi dan kerak (scale).
- Menghindari kesalahan manufaktur yang dapat meningkatkan tegangan sisa selama beroperasi.
- Mengurangi vibrasi / getaran mekanis dan kondisi operasi yang menyebabkan serangan *fatigue*
- Mengubah kondisi operasi yang menyebabkan retak selama pengoperasian seperti *shutdown / start up*

DAFTAR PUSTAKA

- [1] ASM Handbook Committee. 2002. Properties and selection, Ninth Edition, Metal Handbook of ASM, American Society for Metals, Ohio. Vol. 1.
- [2] ASTM standards. 2002., Steel-piping, tubing, fittings, American Standard of Testing Material, Ohio. Vol.01.01.
- [3] DIN-Steel and Iron Standards on Quality, DNA Beuth Verlag GmbH, Berlin. 2010.
- [4] ASM Handbook Committee, Failure Analysis and Prevention. 2011. Ninth Edition, Metal Handbook of ASM, American Society for Metals, Ohio. Vol. 11.
- [5] Thielsch, Helmut. 1986. Defect and Failures in Pressure Vessels and Piping, Robert Krieger Publishing Company, Florida. : p.398-406.
- [6] French, David N. 1993. Metallurgical Failures in Fossil Fired Boilers, John Wiley & Sons, 2nd, p.197-203.
- [7] Mc Namara, J.F., O.Sullivan, Richard A. 1991. „Durability and Failure in Engineering Materials”. *Proceeding of the 5th Irish Fracture Conference*.
- [8] Babcock & Wilcox Power Generation Group. 2006. Reduce Future Boiler Tube Failure, (<http://www.babcock.com/library/pdf/e1013153.pdf>), diakses 31 Januari 2013
- [9] Dillon,C.P. 1986. Corrosion Control in the Chemical Process Industries, McGraw-Hill, New York.
- [10] U.Malik, Anes, dkk, Corrosion of Boilure Tubes Some Case Studies, (<http://www.swcc.gov.sa/files/assets/Research/Technical%20Papers/Corrosion/CORROSION%20OF%20BOILER%20TUBES%20SOME%20CASE%20STUDIES....15.pdf>), diakses 31 Januari 2013.

RIWAYAT PENULIS

Eka Febriyanti, lahir di Jakarta pada tanggal 2 Februari 1986. Menamatkan pendidikan S1 di bidang Teknik Metalurgi dan Material Universitas Indonesia. Saat ini bekerja sebagai staff engineer Kajian Material di B2TKS-BPPT.

PENGARUH PENAMBAHAN NaOH, TEMPERATUR DAN WAKTU TERHADAP PEMBENTUKAN FASA NATRIUM TITANAT DAN NATRIUM FERIT PADA PROSES PEMANGGANGAN ILMENIT BANGKA

Rudi Subagja, Ahmad Royani, Puguh Prasetyo

Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI

Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang 15314

E-mail : rudibagja@yahoo.com

Masuk tanggal : 02-10-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PENGARUH PENAMBAHAN NaOH, TEMPERATUR DAN WAKTU TERHADAP PEMBENTUKAN FASA NATRIUM TITANAT DAN NATRIUM FERIT PADA PROSES PEMANGGANGAN ILMENIT BANGKA. Pada penelitian ini telah dilakukan percobaan untuk mempelajari pengaruh penambahan NaOH, temperatur dan waktu terhadap pembentukan fasa Natrium titanat dan Natrium ferit pada proses pemanggangan Ilmenit – Bangka. Percobaan pemanggangan dilakukan dengan menggunakan Muffle Furnace, dengan variabel percobaan meliputi: a) perbandingan mol NaOH/ilmenit yang divariasikan dari 0,5 sampai dengan 4, b) temperatur pemanggangan yang divariasikan dari 400 °C sampai dengan 800 °C, dan c) waktu pemanggangan yang divariasikan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam. Dari hasil analisis dengan alat menggunakan difraksi Sinar-X (XRD) terhadap kalsin yang dihasilkan dari percobaan, diketahui bahwa intensitas difraksi sinar-X dari fasa Natrium titanat dan Natrium ferit meningkat bila perbandingan mol NaOH/Ilmenit ditingkatkan dari 0,5 sampai 4, temperatur pemanggangan dinaikkan dari 400 °C menjadi 800 °C dan waktu pemanggangan ditingkatkan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam.

Kata kunci : Ilmenite, NaOH, Pemanggangan, Natrium Titanat, Natrium Ferit

Abstract

THE EFFECT OF CAUSTIC ADDITION, TEMPERATURE AND REACTION TIME ON THE PHASE FORMATION OF SODIUM TITANATE AND SODIUM FERRITE DURING THE ROASTING OF BANGKA'S ILMENITE. In present work, the effect of caustic addition, temperature and reaction time on the phase formation of Sodium titanate and Sodium ferit during the Roasting of Ilmenit – Bangka were studied. The Roasting experiment was carried out by using the Electrical Muffle Furnace. The variabel for experiment are covering: a) Rasio of NaOH to Ilmenite from 0,5 to 4, b) Roasting Temperature from 400 °C to 800 °C, and c) reaction time from 0,5 hours to 10 hours. The result of analysis to the Calcine produced from experiment by using X-ray Diffraction shows that the intensities of X-ray Diffraction of Sodium Titanate and Sodium Ferrite increase when the ratio of NaOH to Ilmenit was increased from 0.5 to 4, roasting temperature was increased from 400 °C to 800 °C and reaction time was increased from 0,5 hours to 10 hours.

Keywords : Ilmenite, NaOH, Roasting, Sodium Titanate, Sodium Ferrite

PENDAHULUAN

Ilmenit, mineral dengan rumus kimia FeTiO₃, mempunyai potensi untuk dapat digunakan sebagai bahan baku pada proses pembuatan TiO₂, logam titanium dan besi. Peluang ini akan makin besar manakala cadangan mineral yang mempunyai

kandungan titanium tinggi makin berkurang jumlahnya, dan bila memperhatikan kecenderungan pada pola pemakaian bahan berbasis titanium di dunia, nampaknya arah pemanfaatan Ilmenit lebih banyak untuk membuat pigmen TiO₂, sementara pemanfaatannya

untuk membuat logam titanium jumlahnya relatif kecil^[1].

Di Indonesia, ilmenit dapat diperoleh dari hasil samping proses pengolahan bijih timah di pulau Bangka, dimana sampai dengan saat ini ilmenit tersebut belum dimanfaatkan secara optimal. Disisi lain ketergantungan Indonesia akan pigmen TiO₂ untuk bahan baku cat masih tinggi. Oleh karena itu apabila Ilmenit Bangka dapat dibuat menjadi TiO₂ maka akan memberikan dampak positif bagi pengurangan ketergantungan pada bahan import. Permasalahan yang dihadapi untuk dapat memanfaatkan Ilmenit Bangka menjadi bahan TiO₂ adalah bagaimana menciptakan teknologi proses yang sesuai dengan karakteristik Ilmenit Bangka.

Berbagai penelitian telah dilakukan untuk dapat memanfaatkan ilmenit sebagai bahan baku untuk membuat TiO₂. Proses – proses yang dikembangkan dalam penelitian tersebut umumnya digolongkan menjadi proses pirometalurgi, hidrometalurgi atau gabungan kedua proses tersebut. Dalam proses pirometalurgi, ilmenit direduksi dengan reduktor tertentu misalnya antrasit, untuk selanjutnya dilebur sehingga dihasilkan lelehan besi dan terak yang mengandung TiO₂^[2-5]. Alternatif proses lainnya adalah melalui jalur proses hidrometalurgi yaitu proses pelarutan yang menggunakan pelarut asam sulfat^[6-9] atau proses hidrometalurgi yang menggunakan pelarut asam khlorida^[10-14].

Disamping proses-proses tersebut, saat ini juga telah dikembangkan proses pemisahan besi dari titanium yang terdapat dalam ilmenit melalui jalur proses pemanggangan menggunakan soda abu pada daerah temperatur 873 K sampai 1173 K, dimana hasil dari proses pemanggangan adalah senyawa natrium titanat Na₂TiO₃ dan natrium ferit. Setelah ilmenit dirubah menjadi natrium titanat dan natrium ferit, proses selanjutnya adalah pemisahan natrium ferit dengan natrium titanat menggunakan pelarut air dimana natrium titanat merupakan senyawa

yang tidak dapat larut dalam air sedangkan natrium ferit dapat larut dalam air, sehingga kedua senyawa ini dapat dipisahkan dengan menggunakan pelarut air^[15]. Melalui pengembangan proses baru ini diharapkan besi dapat ditekan sehingga kemurnian TiO₂ yang dihasilkan akan lebih baik. Walaupun proses ini dapat digunakan untuk memisahkan besi dari titanium, namun temperatur pemanggangan masih dirasakan terlalu tinggi, dimana reaksi pembentukan natrium ferit akan berlangsung lebih baik pada temperatur di atas 1123 K^[15], oleh karena itu perlu dikembangkan alternatif proses yang dapat menggantikan natrium karbonat dan menurunkan temperatur pembentukan natrium ferit. Untuk maksud tersebut, pada penelitian ini sebagai pengganti natrium karbonat digunakan NaOH. Permasalahannya adalah sampai seberapa jauh NaOH dapat secara efektif merubah ilmenit menjadi natrium titanat dan natrium ferit. Atas dasar permasalahan tersebut, tujuan dari penelitian adalah untuk mempelajari pengaruh penambahan NaOH, temperatur dan waktu terhadap pembentukan fasa natrium titanat Na₂TiO₃ dan natrium ferit.

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan Baku

Bahan baku utama yang digunakan dalam percobaan ini adalah ilmenit. Bahan ini diperoleh dari hasil samping proses pengolahan bijih Timah di PT. Timah, Bangka. Sebelum percobaan dilakukan, bahan baku Ilmenit digerus sampai lolos 100 mesh, kemudian dianalisis dengan menggunakan *X-ray fluorocense* (XRF), *X-ray diffraction* (XRD) dan *scanning electron microscope* (SEM). Sedangkan NaOH yang digunakan adalah NaOH p.a. dibeli dari Wako.

Proses Pemanggangan

Proses Pemanggangan dilakukan dengan menggunakan tungku listrik

(*Muffle Furnace*) di Pusat Penelitian Metalurgi LIPI. Tungku ini mempunyai kemampuan memanaskan bahan sampai dengan 1000 °C, dan dilengkapi dengan *thermocouple* dan pengendali temperatur, sehingga temperatur pemanggangan dapat dijaga konstan.

Percobaan pemanggangan dilakukan dengan cara mencampurkan ilmenit (yang mempunyai ukuran – 100 #) dan NaOH dengan perbandingan tertentu. Campuran kemudian diletakkan dalam krusibel *stainless steel* dan dimasukkan ke dalam tungku listrik, untuk selanjutnya dipanggang pada temperatur dan waktu tertentu sesuai dengan kondisi percobaan yang dikehendaki sebagaimana dapat dilihat pada Tabel 1. Setelah proses pemanggangan selesai, kalsin dikeluarkan dari tungku, kemudian didinginkan di udara terbuka untuk selanjutnya dianalisis dengan menggunakan XRD dan SEM.

Tabel 1. Kondisi percobaan Pemanggangan Ilmenit-Bangka

Perbandingan/Ilmenit/NaOH	1 : 0,5	1 : 1	1 : 3	1 : 4	
Temperatur Pemanggangan °C	400	500	600	700	800
Waktu Pemanggangan (jam)	0,5	1	5	10	

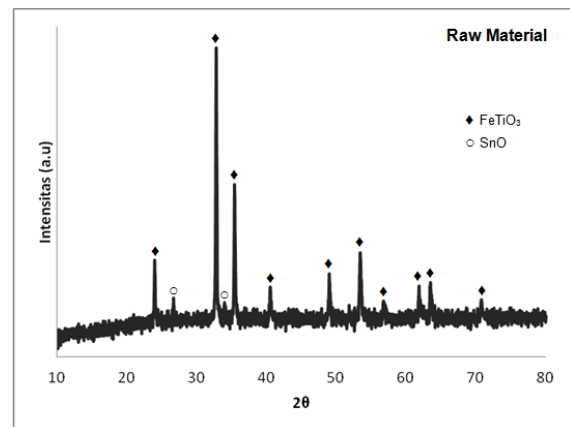
HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakteristik Ilmenit Bangka

Untuk mengetahui komposisi kimia senyawa penyusun Ilmenit yang diperoleh dari P.T Timah di Bangka, terhadap ilmenit tersebut dilakukan karakterisasi dengan menggunakan XRF. Sedangkan untuk mengetahui fasa yang terbentuk pada ilmenit, dilakukan karakterisasi dengan XRD dan struktur mikronya diamati dengan menggunakan SEM. Hasil

analisis ilmenit Bangka dengan XRF ditunjukkan pada Tabel 2, dimana dari tabel ini dapat dilihat bahwa senyawa dominan penyusun ilmenit yang diperoleh dari hasil samping pengolahan bijih timah di Pulau Bangka adalah Fe₂O₃ dan TiO₂. Senyawa lainnya yang turut bersama-sama dalam ilmenit adalah SiO₂, Al₂O₃, MnO, MgO, CaO, K₂O, P₂O₅, Cr₂O₃, SnO₂. Senyawa – senyawa ini jumlahnya relatif kecil bila dibandingkan dengan senyawa Fe₂O₃ dan TiO₂.

Kemudian untuk mengetahui fasa-fasa yang terkandung dalam Ilmenit-Bangka, yang akan digunakan dalam percobaan, maka terhadap ilmenit tersebut dilakukan analisis dengan menggunakan XRD dan hasilnya diperlihatkan pada Gambar 1.

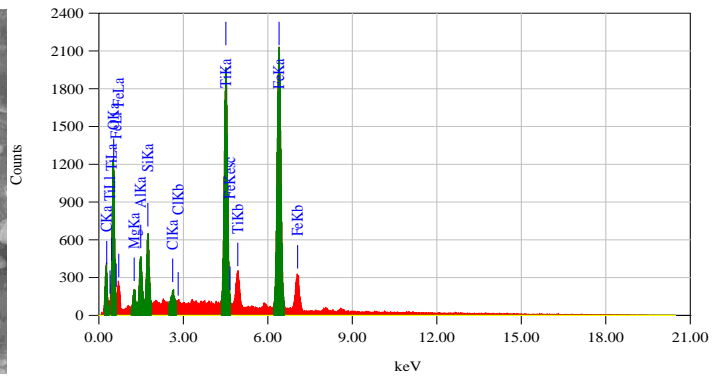
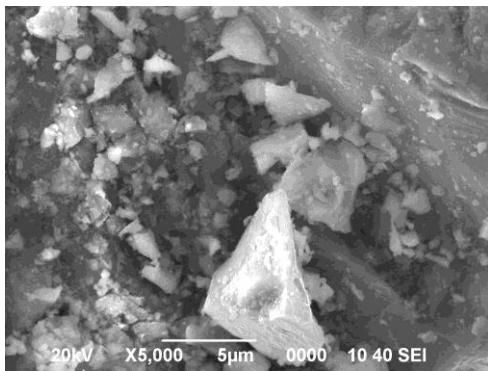


Gambar 1. Difraksi sinar -x bijih Ilmenit Bangka

Dari hasil analisis dengan XRD, pada Gambar 1 dapat dilihat bahwa fasa dominan adalah FeTiO₃ dan SnO. Selanjutnya untuk mengetahui morfologi struktur mikro dari ilmenit, maka terhadap Ilmenit Bangka dianalisis struktur mikronya dengan menggunakan SEM, hasilnya diperlihatkan pada Gambar 2.

Tabel 2. Komposisi kimia Ilmenit Bangka menggunakan XRF

Komposisi Kimia Ilmenit Bangka (% Berat)										
Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	K ₂ O	P ₂ O ₅	Cr ₂ O ₃	SnO ₂
52,87	35,46	2,33	1,61	1,07	1,81	0,10	0,16	0,17	0,88	2,06

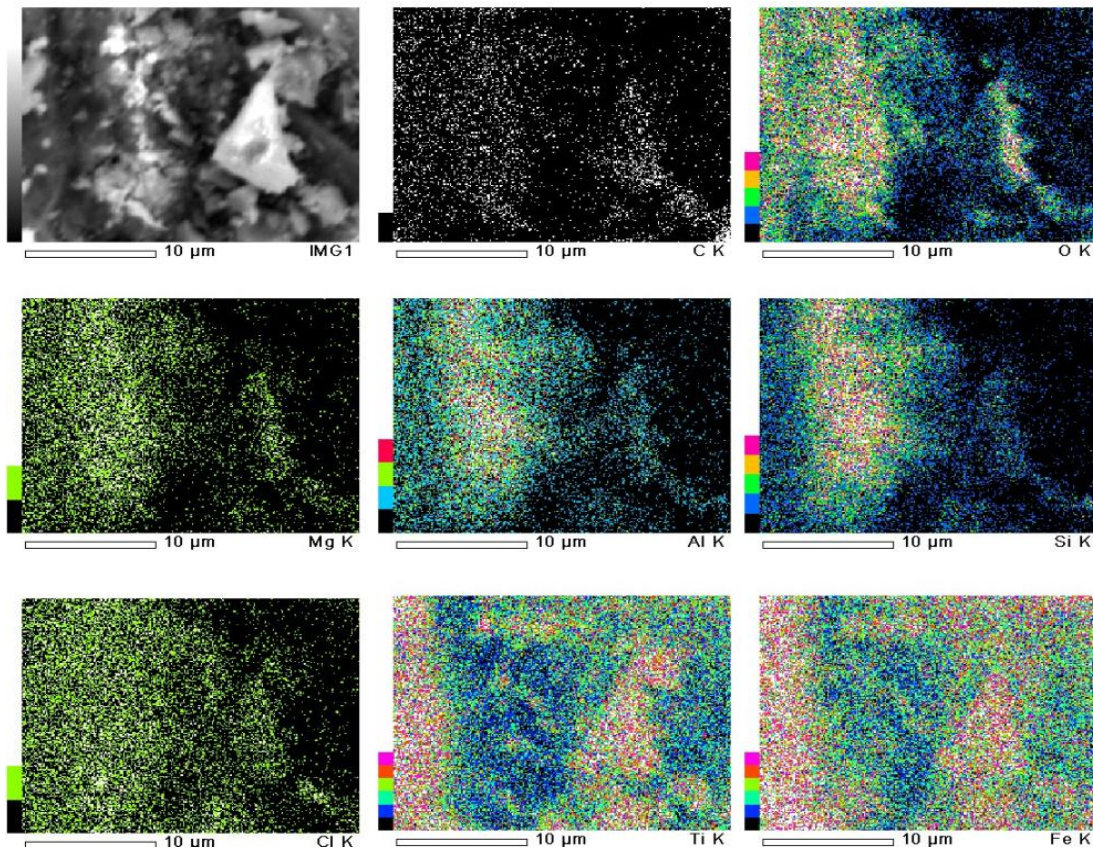


ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.2795

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	9.24	0.14	21.79				2.6809
O K	0.525	21.28	0.29	37.69				15.5364
Mg K	1.253	1.16	0.16	1.36				0.5813
Al K	1.486	2.38	0.14	2.50				1.5397
Si K	1.739	2.95	0.12	2.97				2.4273
Cl K	2.621	0.59	0.09	0.47				0.7546
Ti K	4.508	18.69	0.16	11.06				23.7183
Fe K	6.398	43.71	0.30	22.17				52.7617
Total		100.00		100.00				

Gambar 2. Photo hasil SEM-EDS Ilmenit Bangka

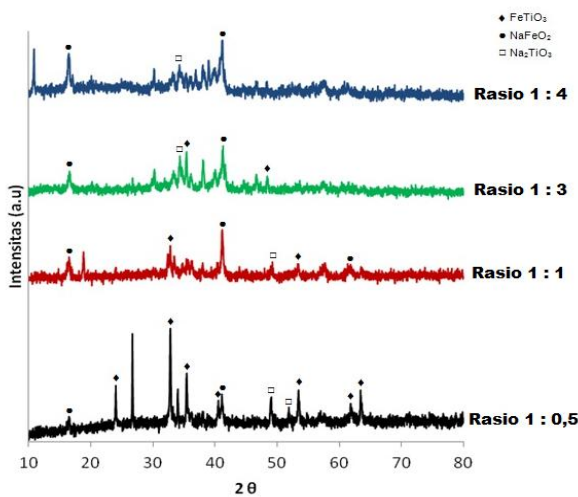


Gambar 3. Distribusi unsur dalam Ilmenit Bangka dengan SEM-EDS

Dari hasil analisis secara kualitatif dengan menggunakan SEM pada Gambar 2 dapat dilihat bahwa unsur-unsur penyusun ilmenit yang diperoleh dari hasil pengolahan bijih timah dari Bangka terdiri dari besi, titan, magnesium, silikon, dan oksigen. Kemudian apabila unsur - unsur tersebut dipetakan lebih lanjut dengan menggunakan SEM, maka hasil pemetaan distribusi unsur – unsur yang terkandung dalam Ilmenit diperlihatkan oleh Gambar 3, dimana dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa unsur besi dan titan berada dalam satu posisi sehingga untuk memisahkan besi dari titan, nampaknya agak sulit bila dilakukan dengan cara fisik biasa.

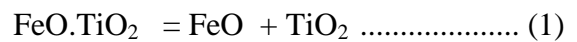
Pengaruh Perbandingan NaOH/Ilmenit terhadap Pembentukan Fasa Natrium Ferit Dan Natrium Titanat

Untuk mengetahui pengaruh perbandingan ilmenit dan NaOH terhadap pembentukan fasa natrium ferit dan natrium titanat, pada percobaan ini dilakukan pemanggangan campuran ilmenit dan NaOH dengan perbandingan mol (rasio) 1:0,5; 1:1; 1:3; dan 1:4 pada temperatur 400 ° C selama 1 jam. Hasil analisis dengan XRD terhadap kalsin yang dihasilkan dari percobaan ini diperlihatkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Difraksi sinar-x pada berbagai rasio NaOH

Dari gambar, terlihat bahwa fasa natrium titanat Na₂TiO₃ dan natrium ferit NaFeO₂ sudah mulai terbentuk pada pemanggangan campuran Ilmenit/NaOH dengan perbandingan (rasio) 1:0,5. Namun demikian pada perbandingan ini fasa ilmenit masih kelihatan dominan. Akan tetapi bila perbandingan mol NaOH/ilmenit dinaikkan maka intensitas difraksi sinar- X dari fasa ilmenit (FeTiO₃) cenderung makin kecil dan intensitas difraksi sinar-X dari fasa natrium ferit cenderung makin tinggi. Hasil percobaan ini bersesuaian dengan hasil percobaan A Bhishek dan kawan kawan^[15], yang melakukan pemanggangan campuran ilmenit dan natrium karbonat, dimana dari hasil percobaannya dapat dilihat bahwa kenaikan rasio Na/ilmenit menyebabkan peningkatan intensitas difraksi sinar –x dari fasa natrium ferit dan natrium titanat, dan terbentuknya fasa-fasa natrium ferit dan natrium titanat dari ilmenit berlangsung menurut mekanisme reaksi dekomposisi ilmenit pada temperatur tinggi mengikuti persamaan reaksi 1 berikut:



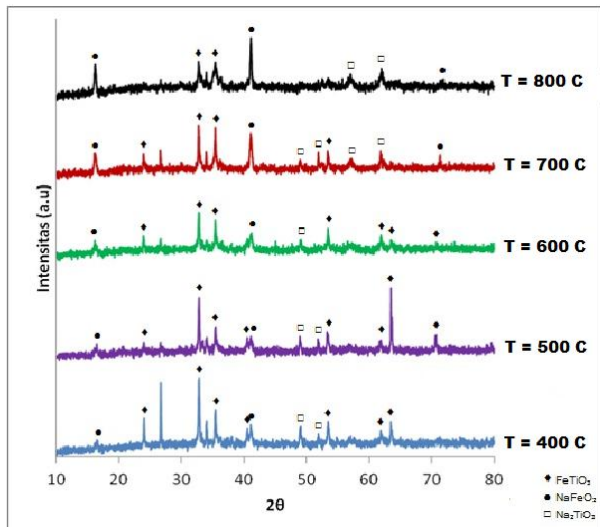
TiO₂ yang terbentuk kemudian bereaksi lebih lanjut dengan natrium untuk menghasilkan titanat suatu senyawa yang sulit larut dalam air dan natrium ferit senyawa yang mudah larut dalam air.

Dengan mengacu pada hasil percobaan ini maka pada percobaan selanjutnya perbandingan ilmenit / NaOH ditetapkan 1: 0,5.

Pengaruh Temperatur terhadap Pembentukan Fasa Natrium Ferit dan Natrium Titanat

Untuk mengetahui pengaruh temperatur pemanggangan terhadap pembentukan fasa natrium titanat dan natrium ferit, pada percobaan ini dilakukan pemanggangan campuran ilmenit/NaOH dengan perbandingan mol 1: 0,5 dan temperatur

pemanggangan divariasikan dari 400 °C sampai dengan 800 °C. Proses pemanggangan dilakukan selama 1 jam. Hasil analisis dengan XRD terhadap kalsin hasil pemanggangan pada percobaan ini diperlihatkan pada Gambar 5.



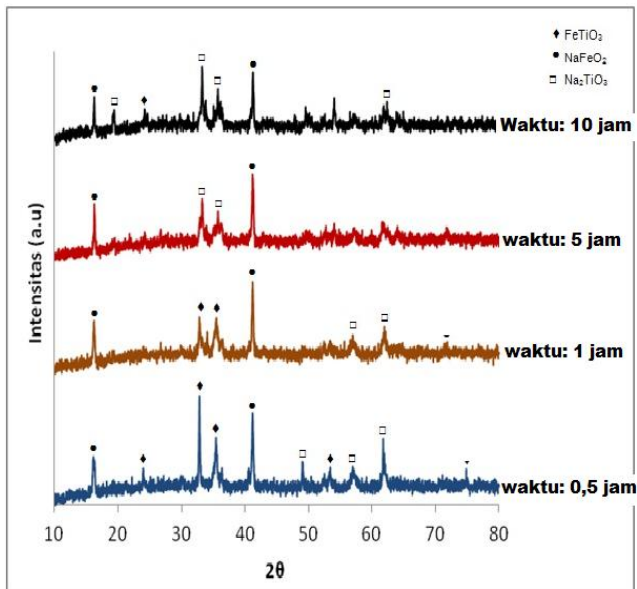
Gambar 5. Pola difraksi sinar-x dari ilmenit yang telah dipanggang dengan NaOH pada berbagai temperatur

Dari hasil analisis terhadap kalsin hasil percobaan pemanggangan pada temperatur 400 °C sampai dengan 800 °C, selama 1 jam, dengan menggunakan XRD pada Gambar 5 terlihat bahwa apabila temperatur pemanggangan dinaikan dari 400 °C sampai dengan 800 °C, maka intensitas difraksi sinar-x dari fasa natrium titanat dan natrium ferit cenderung makin besar sebaliknya intensitas dari fasa ilmenit makin kecil. Hasil ini bersesuaian dengan hasil percobaan A Bhishek dan kawan kawan^[15], yang melakukan pemanggangan campuran ilmenit dan natrium karbonat pada daerah temperatur 600 °C (873 K) sampai 900 °C (1173 K), dimana dari hasil percobaannya dapat dilihat bahwa kenaikan temperatur dari 600 °C menjadi 900 °C menyebabkan terjadinya peningkatan intensitas fasa dari natrium ferit dan natrium titanat, dengan kata lain peningkatan temperatur menyebabkan peningkatan jumlah fasa natrium ferit dan natrium titanat yang terbentuk. Namun apabila hasil percobaan

pengaruh temperatur ini dibandingkan lebih lanjut dengan hasil percobaan A Bhishek dan kawan kawan, maka akan terlihat dengan jelas bahwa pembentukan fasa natrium ferit dan natrium titanat dari hasil pemanggangan campuran ilmenit dengan NaOH jauh lebih menguntungkan bila dibandingkan dengan proses pemanggangan campuran ilmenit dengan natrium karbonat. Dimana pada pemanggangan campuran Ilmenit dengan natrium karbonat fasa natrium ferit dan natrium titanat lebih mudah terjadi pada temperatur di atas 900 °C (1123K)^[15], sedangkan pada pemanggangan campuran ilmenit dengan NaOH, fasa natrium ferit dan natrium titanat sudah mulai muncul pada proses pemanggangan pada temperatur 500 °C, sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5.

Pengaruh Waktu Pemanggangan terhadap Pembentukan Fasa Natrium Ferit dan Natrium Titanat

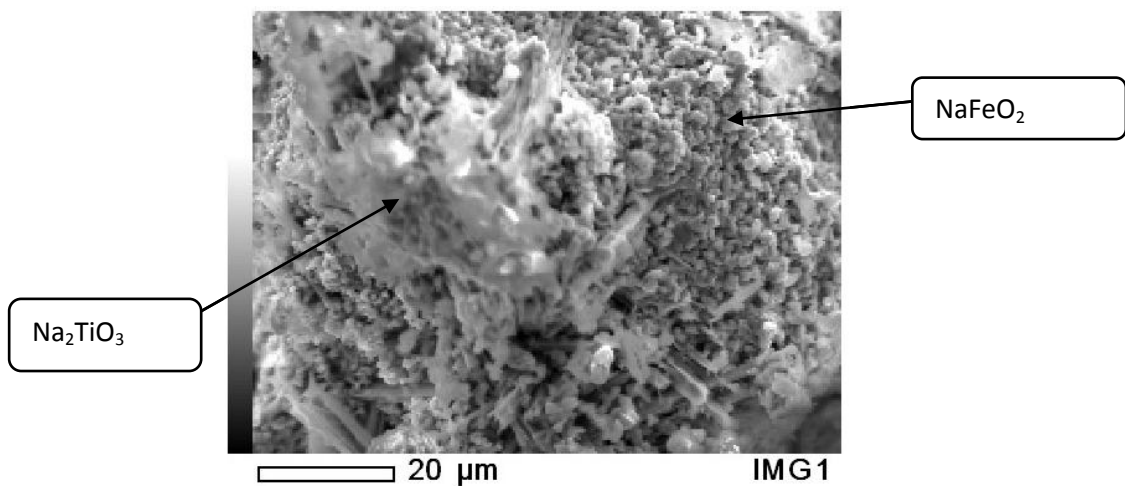
Untuk mempelajari pengaruh waktu pemanggangan terhadap pembentukan fasa natrium titanat dan natrium ferit, pada percobaan ini dilakukan pemanggangan terhadap campuran ilmenit dan NaOH dengan perbandingan mol 1: 0,5. Pemanggangan dilakukan pada temperatur 800 °C dan waktu pemanggangan divariasikan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam. Kalsin yang dihasilkan dari proses pemanggangan kemudian dianalisis dengan menggunakan XRD hasilnya diperlihatkan oleh Gambar 6.



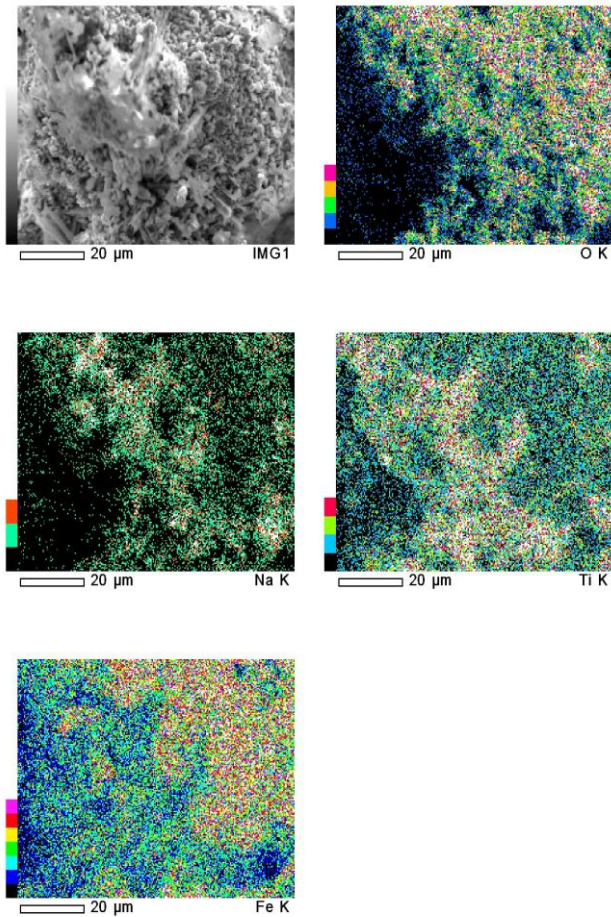
Gambar 6. Pengaruh waktu pemanggangan terhadap pembentukan fasa

Dari Gambar 6, dapat dilihat bahwa kenaikan waktu pemanggangan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam menyebabkan intensitas sinar-x dari fasa ilmenit cenderung makin kecil sedangkan intensitas sinar - x dari fasa natrium titanat

dan natrium ferit cenderung makin meningkat. Kemudian bila kalsin hasil pemanggangan pada temperatur 800 °C dan waktu pemanggangan selama 5 jam dianalisis dengan SEM, maka akan kelihatan dengan jelas bahwa fasa ilmenit telah berubah menjadi natrium titanat dan natrium ferit, sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 7. Demikian juga hasil analisis distribusi unsur-unsur yang terkandung dalam kalsin yang telah mengalami proses pemanggangan selama 5 jam pada temperatur 800 °C. Pada Gambar 8 dapat dilihat bahwa keberadaan unsur besi dan titanium mulai terpisah, tidak berada dalam satu posisi, dengan demikian maka besi berpeluang untuk dapat dipisahkan dari titanium dengan cara melarutkan kalsin ke dalam pelarut air, karena besi dalam bentuk natrium ferit dapat dilarutkan dalam air, sedangkan natrium titanat tidak larut dalam air.



Gambar 7 . Foto hasil SEM ilmenit setelah pemanggangan ilmenit pada temperaur 800 °C selama 5 jam



Gambar 8. Distribusi unsur pada ilmenit yang telah dipanggang pada temperatur 800 °C selama 5 jam

KESIMPULAN

Pada penelitian ini telah dilakukan percobaan pemanggangan campuran ilmenit dengan natrium hidroksida, dengan tujuan untuk mempelajari pengaruh penambahan NaOH, temperatur dan waktu terhadap pembentukan fasa natrium titanat dan natrium ferit dari hasil proses pemanggangan campuran Ilmenit Bangka dengan NaOH, dimana perbandingan mol NaOH/ilmenit divariasikan dari 0,5 sampai dengan 4, temperatur divariasikan dari 400 °C sampai dengan 800 °C dan waktu divariasikan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam. Dari hasil percobaan dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Pemanggangan campuran ilmenit dengan natrium hidroksida pada daerah temperatur 400 °C sampai dengan 800

°C akan menghasilkan fasa natrium ferit dan natrium titanat

2. Kenaikan perbandingan NaOH/ilmenit dari 0,5 sampai 4 menyebabkan peningkatan intensitas difraksi sinar - x dari fasa natrium titanat dan natrium ferit.
3. Kenaikan temperatur pemanggangan dari 400 °C menjadi 800 °C menyebabkan peningkatan intensitas difraksi sinar-x dari fasa natrium titanat dan natrium ferit.
4. Peningkatan waktu pemanggangan dari 0,5 jam sampai dengan 10 jam menyebabkan peningkatan intensitas difraksi sinar - x fasa natrium titanat dan natrium ferit.
5. Temperatur pembentukan fasa natrium titanat dan natrium ferit pada pemanggangan campuran ilmenit-NaOH, lebih rendah dari temperatur pembentukan fasa natrium titanat dan natrium ferit pada pemanggangan campuran ilmenit-natrium karbonat.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang telah memberikan dukungan dana melalui kegiatan kompetitif LIPI tahun anggaran 2012, untuk sub program kompetitif Material Maju dan Nano Teknologi, sehingga kegiatan penelitian ini dapat terlaksana dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Mineral sands annual review. 2008. Victoria park W. Australia: Minerals international Pty. Ltd.
- [2] Tsuchida, H., Narita, E., Takeuchi, H., Adachi, M., Okabe, T. 1982., „Manufacture of high pure titanium (IV) oxide by the chloride, process: 1. Kinetic study of ilmenite ore in concentrated, hydrochloric acid solution”. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* : 55 (6), 1934–1938.

- [3] Mohanty, S.P., Smith, K.A. 1993. „Alkali metal catalysis of carbothermic reaction of ilmenite”. *Trans. Inst. Min. Metall.* : 102, C163–C173.
- [4] Mackey, T.S. 1994. „Upgrading ilmenite into a high-grade synthetic rutile”. *Journal Of Metal.* : 59–64.
- [5] Mahmoud, Y.D., Georges, J.K. 1997. „Processing titanium and lithium for reduced-cost application”. *Journal Of Metal.* : 49 (6), 20–27.
- [6] Han, K.N., Rubcumintara, T., Fuerstenau, M.C. 1986. „Leaching behavior of ilmenite with sulfuric acid”. *Metall. Trans.* : 18B, 325–330.
- [7] Jagasekera, S., Marinovich, Y., Avraamides, J., Baily, S.I. 1995. „Pressure leaching of reduced ilmenite”. *Hydrometallurgy.* : 39, 183–199.
- [8] Sasikumar, C., Rao, D.S., Srikanth, S., Ravikumar, B., Mukhopadhyay, N.K., Mehrotra, S.P. 2004. „Effect of mechanical activation on the kinetics of sulfuric acid leaching of beach sand ilmenite from Orissa”. *Indian, Hydrometallurgy.* : 75, 189–204.
- [9] Liang, B., Li, C., Zhang, C.G., Zhang, Y.K. 2005. „Leaching kinetics of Panzhihua ilmenite in sulfuric acid”. *Hydrometallurgy.* : 76, 173–179.
- [10] Olanipekun, E. 1999. „A kinetic study of the leaching of a Nigerian ilmenite ore by hydrochloric acid”. *Hydrometallurgy.* : 53, 1–10.
- [11] Lanyon, M.R., Lwin, T., Merritt, R.R. 1999. „The dissolution of iron in the hydrochloric acid leach of an ilmenite concentrate”. *Hydrometallurgy.* : 51 (3), 299–323.
- [12] Ogasawara, T., Veloso de Araiyo, R.V. 2000. „Hydrochloric acid leaching of a pre-reduced Brazilian ilmenite concentrate in an autoclave”. *Hydrometallurgy.* : 56 (2), 203–219.
- [13] Van Dyk, J.P., Vegter, N.M., Chris Pistorius, P. 2002. „Kinetics of ilmenite dissolution in hydrochloric acid”. *Hydrometallurgy.* : 65, 31–36.
- [14] Dimitrios Filippou and Guillaume Hudon. 2009. „Iron Removal and Recovery in the Titanium Dioxide Feedstock and Pigment Industries”. *Journal Of Metal.* : 36-42.
- [15] Abhishek Lahiri dan Animesh JHA. 2007. „Kinetics and Reaction Mechanism of Soda Ash roasting of Ilmenite Ore for the Extraction of Titanium Dioxide”. *Metallurgical and Materials Transaction B.* : Vo. 38 B, 939 – 948.

RIWAYAT HIDUP PENULIS

Rudi Subagja, peneliti pada Pusat Penelitian Metalurgi LIPI. Menyelesaikan S1 dari jurusan teknik Kimia Institut Teknologi Bandung (ITB) pada tahun 1980, kemudian S2 dari jurusan Metalurgi, Universitas Waseda, Tokyo, Jepang pada tahun 1986, dan S3 dari jurusan Metalurgi, Universitas Waseda, Tokyo, Jepang pada tahun 1989. Sampai sekarang masih aktif sebagai Peneliti pada Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI.

STUDI PERBANDINGAN EFEK FOTOKATALISIS $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ HASIL EKSTRAKSI ILMENIT BANGKA DAN P-25 DEGUSSA UNTUK APLIKASI PENGOLAHAN LIMBAH CAIR TPA CILOWONG

Latifa Hanum Lalasari^{1,2)}, Akhmad Herman Yuwono²⁾, Firdiyono¹⁾, Lia Andriyah¹⁾, Elfi N³⁾, Sri Harjanto²⁾, Bambang Suharno²⁾

¹⁾Pusat Penelitian Metalurgi - LIPI
Gedung 470 Kawasan Puspiptek - Serpong, Tangerang Selatan 15314
E - mail: ifa_sari@yahoo.com

²⁾Departemen Teknik Metalurgi dan Material – Universitas Indonesia
Kampus Baru Universitas Indonesia – Depok 16424
E - mail: ifa_sari@yahoo.com

³⁾Jurusan Teknik Kimia – UNTIRTA Cilegon

Masuk tanggal : 12-09-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

STUDI PERBANDINGAN EFEK FOTOKATALISIS $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ HASIL EKSTRAKSI ILMENIT BANGKA DAN P-25 DEGUSSA UNTUK APLIKASI PENGOLAHAN LIMBAH CAIR TPA CILOWONG. Telah dilakukan penelitian penurunan kadar BOD₅, COD, dan TDS dari lindi sampah tempat pembuangan akhir (TPA) Cilowong dengan menggunakan katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dari hasil proses ekstraksi ilmenit Bangka Indonesia dan TiO_2 P-25 Degussa (komersial). Proses dilakukan dalam reaktor fotokatalitik berukuran 30 x 15 x 20 cm dengan radiasi sinar UV 50 watt selama 90 menit pada temperatur kamar dan setiap 15 menit diambil sampel untuk dilakukan analisa BOD₅, COD, dan TDS. Variabel percobaan yang digunakan adalah rasio volume (v/v) lindi/H₂O sebesar 1/4; 1/8; 1/12; 1/16 dengan jumlah katalis yang digunakan masing-masing sebanyak 1 gram. Hasil penelitian pada rasio volume (v/v) lindi/H₂O sebesar 1/16 menunjukkan penurunan BOD₅, COD, TDS masing-masing sebesar 45; 90,43; 100 % untuk katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dan sebesar 80,6; 75; 100 % untuk TiO_2 P-25 Degussa. Penelitian juga memberikan gambaran bahwa mineral Ilmenit Bangka Indonesia berpotensi besar sebagai bahan baku dalam pembuatan katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Kata kunci : Fotokatalitik, Lindi TPA Cilowong, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, TiO_2 P-25 Degussa

Abstract

THE PHOTOCATALYTIC EFFECT OF P-25 DEGUSSA AND $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ DERIVED FROM BANGKA-INDONESIA ILMENITE EXTRACTION FOR WASTE WATER TREATMENT OF LEACHATE ON THE LANDFILL CILOWONG. The current work presents the results of investigation on the decreasing levels of BOD₅, COD, TDS of leachate on the landfill (TPA) Cilowong by using $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalyst derived from the extraction process of Bangka Indonesia ilmenite as well as commercial TiO_2 P-25 Degussa catalysts. The measurement was carried out in a photocatalytic reactor of 30 x 15 x 20 cm equipped with a 50 watt UV radiation. The process was performed for 90 minutes at room temperature, and the samples were taken every 15 min for BOD, COD, and TDS analyses. The ratio of leachate to H₂O (%v) was varied as 1/4; 1/8; 1/12 and 1/16, with the amount of catalyst used was 1 gram. The result on ratio of leachate to H₂O of 1/16 showed the decrease in BOD₅, COD, TDS with the use of $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts by 45; 90.43 and 100% for $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts, while with the use of Degussa P-25 TiO_2 catalysts the decrease in BOD₅, COD, TDS reached by 80.6; 75 and 100%, respectively. On the basis of findings, it is shown that Ilmenite Bangka Indonesia has great potential as a raw material for synthesizing the $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ catalysts.

Keywords : Photocatalytic, Leachate TPA Cilowong, TiO_2 P-25 Degussa, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

PENDAHULUAN

Dalam kurun waktu beberapa tahun terakhir ini, penelitian terkait dengan fabrikasi dan aplikasi katalis titanium dioksida atau titania (TiO_2) menarik perhatian secara signifikan. Titania dengan sifat fisika meliputi porositas dalam ukuran makropori (diameter pori > 50 nm), mesopori (diameter pori antara 2 – 50 nm), mikropori (diameter pori < 2 nm), dan bentuk kristal anatase atau rutil^[1] serta sifat kimia meliputi stabil pada kondisi sifat hidrofilik dan fotokatalis menyebabkan titania mampu memfasilitasi reaksi kimia apabila terkena sinar^[2] sehingga mampu diaplikasikan dalam pengolahan limbah. Pada proses tersebut fotokatalis TiO_2 berperan mendegradasi limbah yang mengandung senyawa organik maupun inorganik berbahaya menjadi senyawa yang tidak berbahaya^[3-4]. Besarnya penggunaan TiO_2 dalam berbagai aplikasi mendorong beberapa lembaga penelitian, perguruan tinggi, dan industri tertarik melakukan penelitian untuk memproduksi TiO_2 dari sumber alternatif yaitu mineral ilmenit yang saat ini kurang maksimal dimanfaatkan.

Mineral ilmenit yang lebih dikenal dengan mineral besi titania ($\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$) cukup berpotensi untuk menghasilkan katalis heterogen $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ yang juga mampu bersifat fotokatalis. Katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ saat ini banyak disintesis menggunakan beberapa prekursor karena keunggulannya dalam aktifitas fotokatalitik yaitu adanya unsur Fe yang didoping dalam TiO_2 ternyata mampu mencegah terjadinya rekombinasi elektron pada pita konduksi ke pita valensi sehingga aktivitas TiO_2 lebih meningkat^[5]. Mekanismenya adalah doping unsur Fe berfungsi sebagai penangkap elektron (*trapping*) dari pita konduksi unsur Ti sehingga tidak langsung rekombinasi dengan hole pada pita valensi unsur Ti.

Beberapa penelitian terdahulu telah dilakukan terkait dengan pembuatan dan uji aktivasi fotokatalis TiO_2 yang didoping

Fe ternyata mampu meningkatkan kestabilan dan sifat fotokatalisis dibandingkan dengan TiO_2 murni^[5-10]. Mengacu pada penelitian sebelumnya maka makalah ini akan membahas tentang hasil-hasil penelitian yang telah dilakukan tentang pengaruh fotokatalisis TiO_2 hasil ekstraksi Ilmenit Bangka dan P-25 Degussa untuk aplikasi pengolahan limbah cair TPA Cilowong.

Pemilihan sampel dalam uji kinerja fotokatalis didasarkan pada masalah terkini yaitu sampah. Sampah merupakan permasalahan lingkungan yang cukup serius yang masih dihadapi di negara kita. Lindi adalah substansi cairan yang dihasilkan dalam proses pembusukan sampah. Lindi mengandung zat berbahaya apalagi jika berasal dari sampah yang tercampur. Jika tidak diolah secara khusus, lindi dapat mencemari sumur air tanah, air sungai, hingga air laut dan menyebabkan kematian biota (makhluk hidup) laut. Salah satu contohnya adalah limbah cair di tempat pembuangan akhir (TPA) Piyungan, Yogyakarta, dimana berdasarkan hasil uji laboratorium Akademi Kesehatan Lingkungan Depkes Yogyakarta menunjukkan bahwa lindi TPA Piyungan setelah melalui kolam pengolahan masih mengandung *biochemical oxygen demand* (BOD) sebesar 1032 mg/l, *chemical oxygen demand* (COD) sebesar 1351 mg/l, dimana berdasarkan baku mutu lingkungan (BML) yang telah ditetapkan belum memenuhi standar, yaitu masing-masing BML BOD sebesar 150 mg/l dan BML COD sebesar 300 mg/l^[11]. Kondisi ini cukup memprihatinkan apabila penanganan terhadap lindi sampah sampai saat ini belum maksimal dilakukan.

Penelitian yang dilakukan ini mencoba memanfaatkan bahan fotokatalis TiO_2 komersial dengan merk dagang P-25 Degussa dan $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ hasil ekstraksi ilmenit Bangka untuk mengolah lindi sampah TPA Cilowong, dimana akan dilakukan analisa perbandingan dari penggunaan kedua katalis tersebut.

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan Penelitian

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah lindi sampah yang diperoleh dari TPA Cilowong yang mempunyai berat jenis sebesar 1,0208 g/ml, TiO₂ komersial (P-25 Degussa) yang mempunyai komposisi kimia adalah 75 % anatase dan 25 % rutil, larutan TiOSO₄ hasil pelindian bijih ilmenit Bangka yang mengandung Ti = 55,11 g/l dan Fe = 82 g/l.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini terbagi menjadi 3 tahapan yaitu pembuatan bahan fotokatalis Fe₂O₃-TiO₂ dari hasil ekstraksi bijih ilmenit bangka, preparasi lindi sampah sebelum dilakukan proses fotokatalitik, dan uji kinerja fotokatalis TiO₂ P-25 dan Fe₂O₃-TiO₂ dalam pengolahan lindi TPA Cilowong.

Pembuatan Fotokatalis Fe₂O₃.TiO₂

Larutan TiOSO₄ hasil proses ekstraksi bijih ilmenit Bangka dihidrolisis dengan penambahan H₂O pada suhu 90 °C selama 2 jam (rasio (v/v) TiOSO₄/H₂O = 1/6) sebanyak 700 ml dalam reaktor refluk atmosferik. Kemudian dilakukan kondensasi selama 3 jam dan penyaringan untuk memisahkan TiO₂ dari larutan induknya. Titanium dioksida yang didapatkan kemudian dikeringkan selama 2 jam pada suhu 110 °C dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada suhu 450 °C selama 3 jam.

Prosedur Preparasi Lindi Sampah

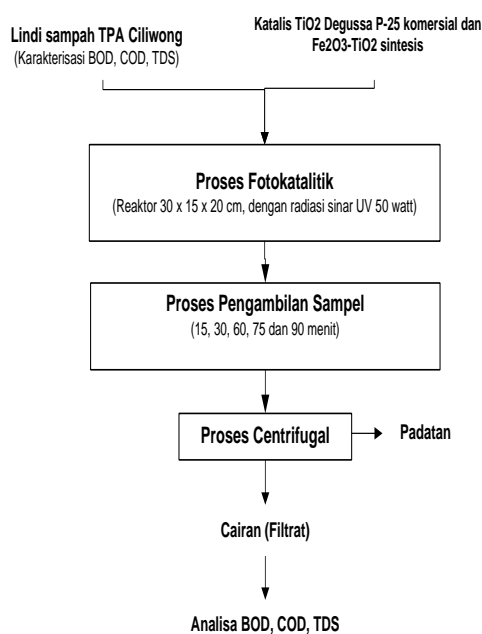
Tahapan preparasi lindi sampah adalah melakukan karakterisasi sampel limbah lindi meliputi BOD₅, COD, dan *total dissolved solid* (TDS). Kemudian lindi sampah diencerkan terlebih dahulu untuk mempercepat proses degradasi limbah

sebelum dilakukan proses fotokatalitik. Limbah yang telah diencerkan tersebut juga dilakukan analisa BOD₅, COD, dan TDS.

Uji Kinerja Fotokatalis TiO₂ P-25 dan Fe₂O₃-TiO₂

Tahapan percobaan uji kinerja fotokatalis TiO₂ (P-25 Degussa) dan Fe₂O₃-TiO₂ adalah terlebih dahulu melakukan karakterisasi BOD₅, COD dan *Total Dissolved Solid* (TDS) pada sampel lindi sampah awal dan dilanjutkan proses fotokatalitik. Pada proses fotokatalitik, larutan lindi sampah sebanyak 300 ml yang telah divariasikan pada rasio volume (v/v) lindi/H₂O sebesar 1/4; 1/8; 1/12; 1/16 dimasukkan dalam reaktor fotokatalitik yang mempunyai ukuran 30 x 15 x 20 cm. Lindi sampah tersebut kemudian ditambahkan katalis sebanyak 1 gram. Setelah itu lindi sampah diaduk dan disinari *Ultra Violet* (UV) dengan daya 50 watt selama 90 menit pada temperatur kamar dan setiap 15 menit sampel diambil untuk dilakukan analisa akhir BOD₅, COD, dan TDS.

Alur proses uji kinerja penelitian yang dilakukan, secara keseluruhan ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir proses

Metode Analisa Data

Metode Pengukuran BOD

Prinsip pengukuran BOD pada dasarnya cukup sederhana, yaitu mengukur kandungan oksigen terlarut awal (DO_i) dari air limbah TPA segera setelah pengambilan contoh, kemudian mengukur kandungan oksigen terlarut pada air limbah cair TPA yang telah diinkubasi selama 5 hari pada kondisi gelap dan suhu tetap (20°C) yang sering disebut dengan DO_5 . Selisih DO_i dan DO_5 ($DO_i - DO_5$) merupakan nilai BOD yang dinyatakan dalam miligram oksigen per liter (mg/L). Karena melibatkan mikroorganisme (bakteri) sebagai pengurai bahan organik, maka analisis BOD memang cukup memerlukan waktu.

Metode Pengukuran COD

Metode pengukuran COD dilakukan dengan menggunakan metode titrimetri. Pada prinsipnya pengukuran COD adalah penambahan sejumlah tertentu kalium bikromat ($K_2Cr_2O_7$) sebagai oksidator pada sampel (dengan volume diketahui) yang telah ditambahkan asam sulfat, kemudian dipanaskan selama beberapa waktu.

Metode Pengukuran TDS

Metode pengukuran TDS dilakukan dengan menggunakan metode penyaringan (filtrasi), dimana sampel limbah cair disaring menggunakan kertas saring berpori $0,45 \mu\text{m}$. Filtrat yang dihasilkan kemudian ditampung dalam pinggan penguap, untuk selanjutnya diuapkan dalam oven sampai kering pada suhu 180°C selama ± 1 jam. Setelah itu menghitung selisih antara berat pinggan penguap kosong dengan berat pinggan yang berisi sampel hasil penguapan untuk memperoleh kadar TDS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Lindi Sampah

Hasil karakterisasi limbah untuk salah satu rasio pengenceran (v/v) Lindi/ H_2O yaitu 1:16, ditampilkan pada Tabel 1 di bawah ini:

Tabel 1. Karakterisasi lindi rasio 1:16

Parameter	Kandungan (mg/L)
BOD ₅	58,35
COD	674,13
TDS	2000

Dari Tabel 1 terlihat bahwa kandungan BOD₅ dan COD lindi sampah TPA Cilowong masih di atas baku mutu yang ditetapkan pemerintah berdasarkan pada Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup nomor: KEP-51/MENLH/10/1995 tentang baku mutu limbah cair bagi kegiatan industri, seperti yang tertera pada Tabel 2.

Tabel 2. Baku mutu limbah cair TPA^[12]

No	Parameter	Baku mutu (mg/l)
1	Total Dissolved Solid (TDS)	2000
2	Total Suspended Solid (TSS)	200
3	Biochemical Oxygen Demand (BOD ₅)	50
4	Chemical Oxygen Demand (COD)	100
5	Ammonia	1

Karakterisasi Katalis $Fe_2O_3-TiO_2$ dan P-25 Degussa

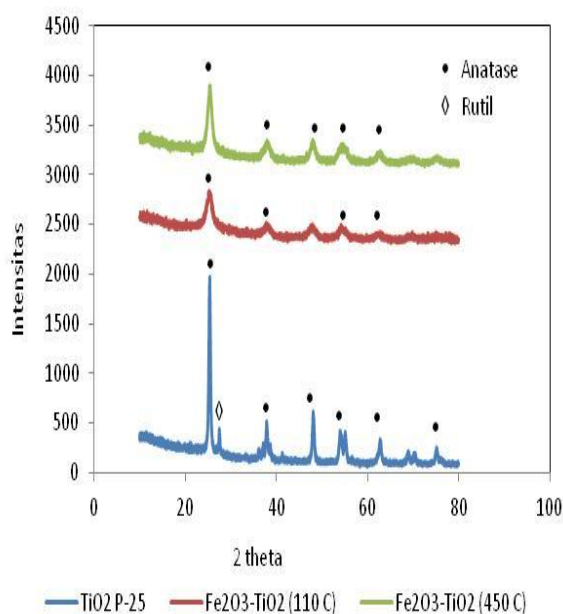
Katalis $Fe_2O_3-TiO_2$ hasil ekstraksi ilmenit Bangka dikarakterisasi menggunakan analisis *X-ray fluorescence* (XRF), *X-ray diffraction* (XRD), dan *scanning electron microscope* (SEM).

Hasil analisis ditunjukkan pada Tabel 3 serta Gambar 2 dan 3.

Tabel 3. Hasil analisis XRF katalis Fe₂O₃-TiO₂

Komponen	Kadar (%)
TiO ₂	92,8
Fe ₂ O ₃	3,20
SiO ₂	2,90
Al ₂ O ₃	0
MnO	0
MgO	0
CaO	0
K ₂ O	0
P ₂ O ₅	0,16
Cr ₂ O ₃	0,02
SnO ₂	0,95

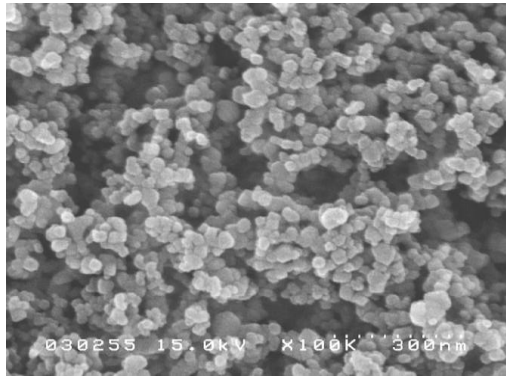
Hasil analisis XRF menerangkan bahwa katalis Fe₂O₃-TiO₂ masih mengandung pengotor (*impurities*) seperti SiO₂, P₂O₅, Cr₂O₃, SnO₂. Pengotor-pengotor tersebut menyebabkan TiO₂ mampu menyerap sinar *visible* (tampak) dengan panjang gelombang yang lebih lebar^[9].



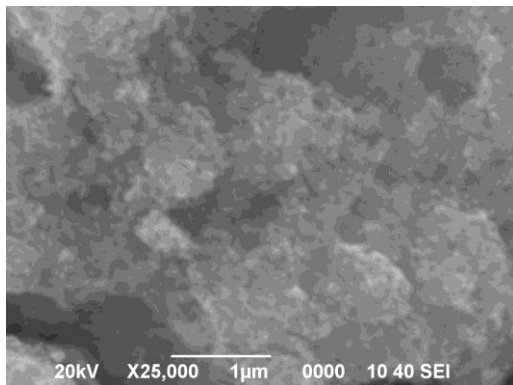
Gambar 2. Hasil analisis XRD TiO₂ P-25 (komersial) dan TiO₂ sintesis (Fe₂O₃-TiO₂) dari bijih Ilmenit

Gambar 2 menunjukkan adanya fase anatase yang terbentuk pada TiO₂ sintesis setelah mengalami pengeringan pada suhu 110 °C dan kalsinasi 450 °C. Fase anatase dapat dilihat juga pada TiO₂ P-25 yang ditunjukkan pada puncak-puncak 2θ sebesar 25,2; 37,9; 48,2; 55,0; 62,6^[5] selain tampak juga fase rutil pada puncak 27°. Pada TiO₂ sintesis, tidak terlihat puncak-puncak yang menunjukkan adanya hematit Fe₂O₃ pada TiO₂ sintesis. Tidak tampaknya hematit pada TiO₂ sintesis karena kandungan Fe₂O₃ yang terlalu kecil yang dapat lihat pada Tabel 3.

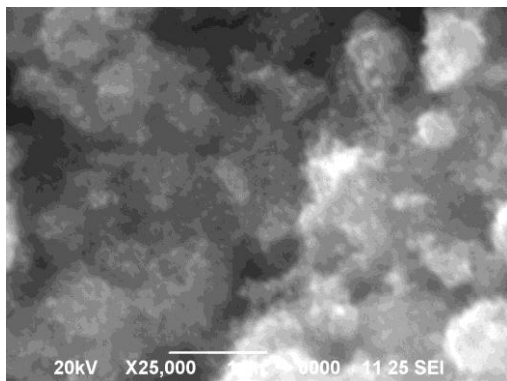
Pada TiO₂ P-25 terlihat intensitas fase anatase yang jauh lebih tinggi dibandingkan TiO₂ hasil sintesis dari bijih ilmenit. Pada TiO₂ hasil sintesis, fase anatase mempunyai intensitas lebih tinggi setelah dikalsinasi pada suhu 450 °C. Intensitas anatase yang tinggi ini menunjukkan sifat kristalin TiO₂ semakin besar. Kristalinitas TiO₂ menjelaskan bahwa atom-atom yang menyusun unsur TiO₂ tersebut tersusun secara teratur dan polanya berulang melebar secara tiga dimensi. Sifat kristalin pada TiO₂ menyebabkan TiO₂ bersifat fotoaktif yang mempunyai kemampuan menyerap energi foton ketika permukaan TiO₂ kontak dengan cahaya. Keberadaan fasa kristalin TiO₂ yang berbeda akan mempengaruhi efektivitas penyerapan energi foton oleh permukaan TiO₂. Fasa kristalin TiO₂ yang bersifat fotoaktif meliputi fasa anatase dan rutil dengan energi celah (E_g) secara berurutan 3,2 dan 3,0 eV. Perlu diketahui bahwa kristal TiO₂ dengan struktur anatase ini sangat sesuai untuk aplikasi fotokatalitik^[13-14].



(a) TiO_2 P-25^[15]



(b) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (110 °C)



(c) $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (450 °C)

Gambar 3. Foto SEM : (a) TiO_2 P-25 (komersial), serta TiO_2 sintesis ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) dari bijih Ilmenit setelah kalsinasi pada temperatur (b) 110 dan (c) 450 °C

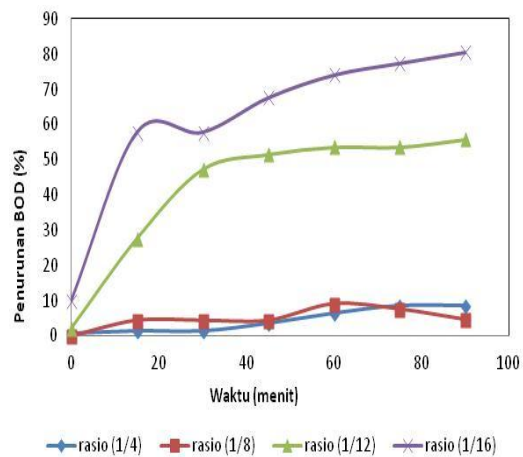
Gambar 3 menunjukkan morfologi P-25 TiO_2 dan TiO_2 yang dianalisis menggunakan SEM dimana morfologi P-25 TiO_2 berupa nano partikel dengan ukuran hampir seragam sekitar 28 nm^[14]. Morfologi $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tampak partikel tidak seragam atau teratur dengan ukuran partikel lebih besar dari P-25 TiO_2 yaitu

berkisar < 1 μm dilihat dari pembesaran 25000 x. Pada Gambar 3b dan 3c terlihat juga partikel mengalami agglomerasi menjadi ukuran lebih besar karena adanya deposit unsur Fe dalam TiO_2 yang tersebar secara merata dan tampak homogen. Hasil serupa juga dilakukan C.A Catro^[5] dalam penelitian pembuatan Fe-TiO_2 dimana partikel Fe terdistribusi secara merata diantara partikel satu dengan lainnya pada saat konsentrasi Fe dinaikkan sehingga memperbesar permukaan bidang Fe dalam partikel.

Uji Kinerja Katalis P-25 TiO_2 dan $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Penentuan Rasio Pengenceran Optimum

Penentuan variasi pengenceran optimum dilakukan dengan cara melakukan pengukuran terhadap persentase penurunan BOD₅ untuk setiap variasi rasio pengencerannya, dimana massa fotokatalis P-25 TiO_2 yang digunakan dibuat tetap yaitu sebesar 1 gram dimasukkan ke dalam lindi sebanyak 300 ml. Percobaan ini dilakukan terlebih dahulu untuk mengetahui berapa besar rasio pengenceran untuk dapat mendegradasi lindi sampah dalam waktu relatif singkat sebelum menggunakan uji kinerja katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ hasil sintesis. Hasil pengukurannya dapat dilihat pada Gambar 4 di bawah ini :

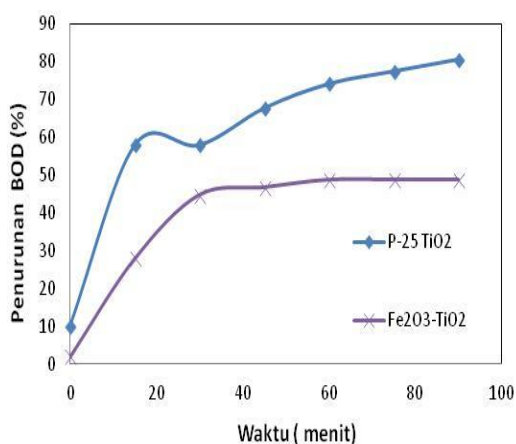


Gambar 4. Hubungan antara waktu penyinaran dengan % penurunan BOD₅ (variasi pengenceran)

Besar persentase penurunan BOD₅ semakin bertambah seiring dengan semakin lamanya waktu penyinaran. Hasil analisis pada Gambar 4 menunjukkan bahwa variasi rasio pengenceran limbah menghasilkan % penurunan BOD₅ tertinggi pada rasio pengenceran 1:16 yaitu sebesar 80,63% dengan nilai BOD sebesar 11,29 mg/l. Hal ini dikarenakan semakin encernya limbah maka penetrasi sinar UV menjadi semakin optimal sehingga kerja mikroorganisme menjadi lebih maksimal dalam menguraikan bahan organik pada limbah lindi.

Pengaruh Jenis Katalis terhadap Penurunan Kadar BOD₅

Setelah diperoleh rasio pengenceran optimum, maka dilakukan percobaan dengan melakukan variasi terhadap jenis katalis TiO₂ dan Fe₂O₃.TiO₂ masing-masing 1 gram dengan rasio pengenceran 1:16 (volume lindi setelah diencerkan sebanyak 300 ml). Hasil analisis penurunan kadar BOD₅ dapat dilihat pada Gambar 5.

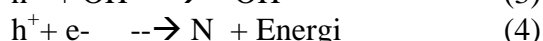
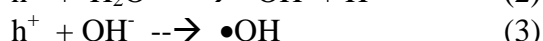
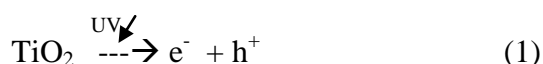


Gambar 5. Hubungan antara waktu penyinaran dengan % penurunan BOD₅ (variasi jenis katalis)

Pada Gambar 5 di atas persentase penurunan BOD₅ dengan massa katalis 1 gram lebih optimal menggunakan katalis P-25 TiO₂ dibandingkan dengan Fe₂O₃-TiO₂. Hal ini dikarenakan katalis P-25

TiO₂ bersifat kristalin dengan intensitas fase anatase yang lebih tinggi dan ukuran partikel seragam berkisar 28 nm yang akan mempunyai daya fotokatalitik yang lebih tinggi dibandingkan katalis Fe₂O₃-TiO₂^[12-13] yang bersifat kristalin namun intensitas fase anatasanya lebih rendah. Tingkat kristalinitas dan morfologi partikel dapat dilihat kembali pada Gambar 2 dan 3.

Reaksi pada permukaan fotokatalis ketika dilakukan penyinaran dengan sinar UV sebagai berikut^[16]:



Dimana :

N = normal akibat rekombinasi

h⁺ = hole

e⁻ = elektron

H⁺ = ion hidrogen

OH⁻ = ion hidroksi

Permukaan partikel TiO₂ menyerap OH⁻ dan H₂O dalam lindi sampah dan dioksidasi membentuk radikal hidroksi (•OH) (Persamaan (2) dan (3)) ketika bertemu dengan sinar UV. Ion •OH inilah yang mampu menguraikan senyawa organik berbahaya menjadi senyawa tidak berbahaya CO₂ dan H₂O. Namun yang menjadi kendala adanya rekombinasi elektron-hole (Persamaan (4)) yang cukup cepat sehingga menurunkan aktifitas fotokatalitik.

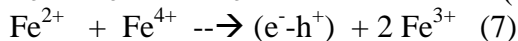
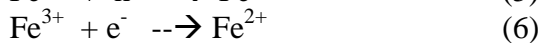
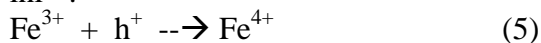
Proses fotokatalitik dipengaruhi juga kemampuan dalam menyerap foton yang dilakukan permukaan TiO₂. Katalis TiO₂ (Degussa P-25) mempunyai kemampuan fotoaktif yang jauh lebih tinggi dibandingkan dengan katalis Fe₂O₃-TiO₂ apabila mengalami kontak dengan cahaya UV.

Kemampuan fotokatalitik TiO₂ (Degussa P-25) yang jauh besar menyebabkan Degussa P-25 ini cukup komersial dijual, namun harganya relatif mahal. Katalis Fe₂O₃-TiO₂ hasil sintesis dari bijih ilmenit Bangka juga cukup

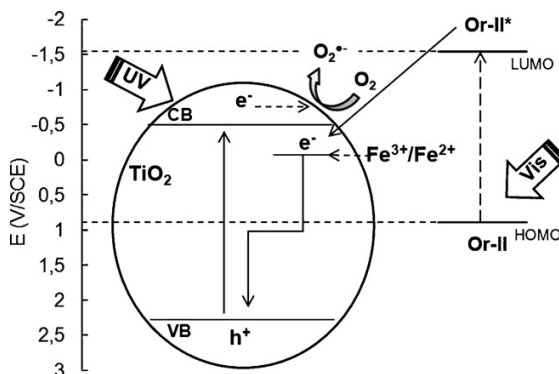
memuaskan karena mampu mendegradasi lindi sampah walaupun tidak signifikan dibandingkan Degussa P-25 (Gambar 5). Apabila katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mempunyai spesifikasi sama dengan Degussa P-25, meliputi tingkat kristalin, presentase kristal anatase dan ukuran partikel yang sama maka kemungkinan katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mempunyai kemampuan fotokatalitik jauh lebih besar daripada Degussa P-25^[17-18].

Katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mempunyai kemampuan untuk menghambat reaksi rekombinasi elektron-hole (persamaan (4)) sehingga proses fotokatalitik dapat dilakukan relatif lama. Katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ juga mampu menyerap radiasi sinar UV-Visible yaitu cahaya *ultra violet* (UV) yang mempunyai panjang gelombang (100 – 400 nm) dan cahaya tampak (*Visible*) yang mempunyai panjang gelombang (400 – 800 nm). Kemampuan ini tidak dimiliki oleh katalis P-25 Degussa yang kurang sensitif menyerap energi foton pada daerah panjang gelombang cahaya tampak^[17-18].

Pada penelitian yang dilakukan disini hanya menggunakan sinar UV dalam aplikasi fotokatalitik untuk mendegradasi lindi sampah TPA Cilowong sehingga peran fotokatalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tidak maksimal diberikan dibandingkan peran Degussa P-25. Mekanisme fotokatalis katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ pada saat dilakukan penyinaran adalah ion Fe^{3+} dalam matrik TiO_2 yang bertindak sebagai pembatas untuk mencegah rekombinasi elektron-hole pada pita konduksi dan valensi bereaksi membentuk ion Fe^{4+} (Persamaan (5)) dan ion Fe^{2+} (Persamaan (6)) yang akhirnya bereaksi kembali membentuk ion Fe^{3+} (Persamaan (7)) yang menyebabkan elektro-hole matrik TiO_2 mengalami rekombinasi kembali sehingga menurunkan aktifitas fotokatalitik. Namun rekombinasi elektron-hole yang relatif cepat dapat terhambat dengan keberadaan ion Fe^{3+} . Reaksi dapat dilihat di bawah ini^[5]:



Ilustrasi proses fotokatalitik $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dengan sinar UV-Vis dapat dilihat pada Gambar 6.



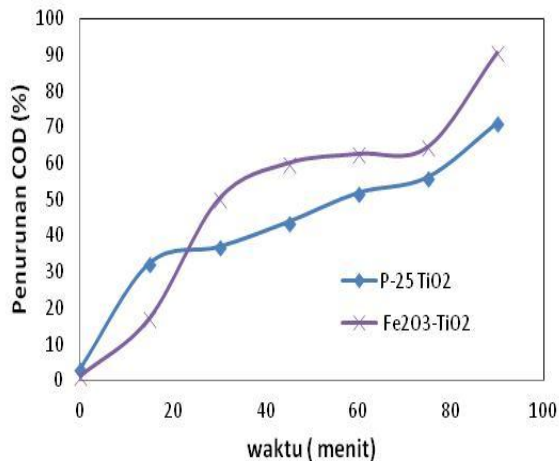
Gambar 6. Mekanisme oksidasi fotokatalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ menggunakan radiasi sinar UV-Vis (Solar)^[5]

Gambar 6 menunjukkan bahwa fotokatalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mempunyai kemampuan oksidasi yang ganda setelah disinari dengan sinar *UV-Visible* dimana fotokatalis TiO_2 mampu menyerap sinar UV sedangkan fotokatalis Fe_2O_3 mampu menyerap sinar *visible* (cahaya tampak) yang mengakibatkan aktifitas fotokatalitik meningkat dalam menguraikan senyawa organik berbahaya menjadi senyawa CO_2 dan H_2O yang tidak berbahaya. Aktifitas fotokatalitik $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ meningkat apabila dilakukan penyinaran cahaya UV-Visible. Peran TiO_2 dan Fe_2O_3 sebagai oksidator atau agen pengoksidasi pada katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ menyebabkan katalis heterogen ini banyak diminati untuk aplikasi fotokatalitik. Namun sifat-sifat unggul katalis heterogen tersebut harus juga terpenuhi meliputi ukuran partikel, porositas, jenis stuktur kristal, dan morfologi partikel.

Pengaruh Jenis Katalis terhadap Penurunan Kadar COD

COD merupakan total kebutuhan oksigen yang diperlukan untuk mengoksidasi bahan organik yang mudah urai dan sulit urai (*nonbiodegradable*) menjadi CO_2 dan H_2O . Hasil analisa penurunan kadar COD menggunakan katalis TiO_2 P-25 dan $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ masing-

masing sebanyak 1 gram sebanyak 300 ml larutan lindi (Rasio (v/v) lindi/H₂O = 1:16) dapat dilihat pada Gambar 7 di bawah ini :



Gambar 7. Hubungan antara waktu penyinaran dengan persentase removal COD

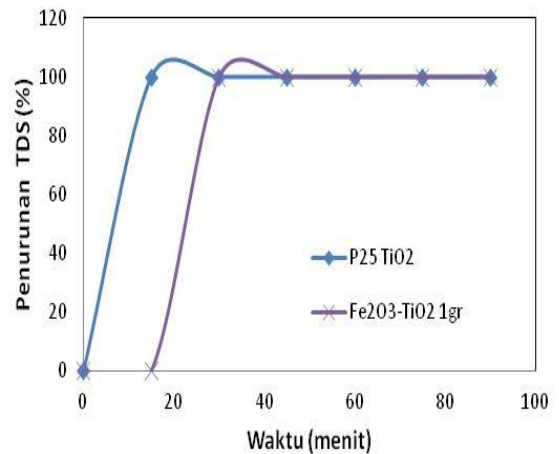
Pada Gambar 7 dapat dilihat bahwa persentase penurunan COD paling besar menggunakan fotokatalis Fe₂O₃-TiO₂ dibandingkan P-25 TiO₂. Hal ini dikarenakan fotokatalis Fe₂O₃-TiO₂ berperan besar dalam degradasi senyawa *nonbiodegradable* (sulit urai) dibandingkan TiO₂ (Degussa P-25). Fotokatalis Fe₂O₃-TiO₂ mampu mengoksidasi ganda senyawa *nonbiodegradable* (sulit urai) menjadi CO₂ dan H₂O dalam waktu relatif cepat akibat ion radikal hidroksi (•OH) yang dihasilkan oleh fotokatalis TiO₂ dan Fe₂O₃. Ilustrasi ini dapat dilihat pada Gambar 6.

Pengaruh Jenis Katalis terhadap Penurunan Kadar TDS

TDS merupakan total padatan terlarut yang memiliki ukuran partikel yang sangat kecil karena berupa garam-garam mineral seperti nitrat (NO₃⁻), amonium (NH₄⁺), fosfat (PO₄³⁻), kalium (K), kalsium (Ca), magnesium (Mg) dan Sulfat (SO₄²⁻); serta unsur hara mikro seperti : besi (Fe),mangan (Mn), tembaga (Cu) dan seng (Zn) dimana banyak ditemukan di dalam lindi sampah.

Pada Gambar 8 ditampilkan % penurunan TDS menggunakan katalis TiO₂

P-25 dan Fe₂O₃-TiO₂ masing-masing sebanyak 1 gram sebanyak 300 ml larutan lindi (Rasio volume (v/v) lindi/H₂O = 1:16)



Gambar 8. Hubungan antara waktu penyinaran dengan persentase penurunan TDS

Berdasarkan Gambar 8 di atas dapat dilihat bahwa % penurunan TDS untuk fotokatalis P-25 TiO₂ dan Fe₂O₃.TiO₂ memiliki nilai yang sama yaitu mencapai 100% dimana penurunan TDS terjadi semakin besar seiring dengan semakin lamanya waktu penyinaran, Penurunan TDS yang cukup signifikan pada waktu yang relatif singkat menunjukkan bahwa limbah lindi sampah lebih banyak mengandung senyawa organik yang mudah terlarut dibandingkan dengan padatan terlarut yang dapat dipisahkan menggunakan proses fisik seperti penyaringan.

KESIMPULAN DAN SARAN

Kesimpulan yang dapat diberikan dalam percobaan ini adalah proses fotokatalitik dengan radiasi sinar UV dan menggunakan katalis Fe₂O₃-TiO₂ hasil ekstraksi ilmenit Bangka ternyata mampu menurunkan kandungan BOD₅, COD, TDS pada lindi sampah seperti katalis TiO₂ P-25 Degussa (komersial).

Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa fotokatalis Fe₂O₃-TiO₂ juga mampu menurunkan kadar BOD meskipun lebih kecil dibandingkan katalis TiO₂ Degussa

P-25. Selain itu ditunjukkan pula bahwa katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ mampu menurunkan COD lebih besar dibandingkan katalis TiO_2 Degussa P-25. Kemampuan yang sama ditunjukkan oleh kedua katalis dimana katalis $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ dan TiO_2 P-25 Degussa mampu menurunkan TDS sesuai dengan baku mutu limbah industri yang ditetapkan pemerintah.

Saran yang diperlukan adalah perlu dikembangkan penelitian lanjut untuk meningkatkan efek fotokatalitik dari $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sehingga menyerupai sifat TiO_2 P-25 Degussa.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan pendanaan melalui Hibah Insentif Sinas 2012 tentang Konsorsium Pengembangan Teknologi Pengolahan Sumber Daya Pasir Besi Menjadi Produk Besi/Baja, Pigmen, Bahan Keramik, Kosmetik, dan fotokatalitik dalam Mendukung Industri Nasional. Ucapan terima kasih juga diberikan pada semua pihak yang membantu dalam penyelesaian penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Anonim, „Titanium Dioxida (TiO_2) Fotokatalis (photocatalist) Yang Potensial [online]”, Available at: URL: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=1694&lang=id>, Accessed June, 2, 2011.
- [2] Anonim, „Nanoteknologi, Bioteknologi, Teknologi Informasi dan Teknologi Lingkungan Teknologi Masa Depan di Jepang”, Available at: URL: http://www.id.emb-japan.go.jp/aj310_02.html, Accessed Dec, 18, 2012
- [3] X.Wang, W.Lian, X. Fu, J.M. Basset, F. Lefebuve. 2006. „Structure, preparation and photocatalytic activity of titanium oxides”. *Journal of Catalysis* : 238, 13-20.
- [4] C. Zhang, Y.F. Zhu. 2005. „Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts”. *Chemistry of materials*. :17, 3537 – 3545.
- [5] Camilo A. Casro, Aristobulo Centeno, Sonia A. Giraldo. 2011. „Iron promotion of the TiO_2 photosensitization process towards the photocatalytic oxidation of azo dyes under solar-simulated light irradiation”. *Material Chemistry and Physics* :129, 1176-1183
- [6] Fan Dong, Haiqiang Wang, Zhongbio Wu, Jinfeng Qiu. 2010. „Marked enhancement of photocatalytic activity and photochemical stability of N-doped TiO_2 nanocrystals by $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ surface modification”. *Journal of Colloid and Interface Science* : 343, 200 – 208.
- [7] Jun-Qi Li, De-Fang Wang, Zhan-Yun Guo, Zhen-Feng Zhu. 2012. „Preparation, Characterization and visible-light driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO_2 microspheres photocatalysts”. *Applied Surface Science* : 1-7.
- [8] Qi Wu, Junjie Ouyang, Kumpeng Xie, Lan Sun, Mengye Wang, Changjian Lin. 2012. „Ultrasound-assisted synthesis and visible-light-driven photocatalytic activity of Fe-incorporated TiO_2 nanotube array photocatalysts”. *Journal of Hazardous Materials* :199-200, 410 – 417
- [9] York R. Smith, K. Joseph Antony Ray, Vaidyanathan (Ravi)

- Subramaniam, B. Viswanathan. 2010. „Sulfated Fe₂O₃-TiO₂ synthesized from ilmenite ore: A visible light active photocatalyst, Colloids and surfacess A”. *Physicochem. Eng. Aspects* : 367, 140 – 147.
- [10] Jingqun Gao, Renzheng Jiang, Jun Wang, Baoxin Wang, Kai Li, Pingli Kang, Ying Li, Xiangdong Zhang. 2011. „Sonocatalytic performance of Er³⁺:YAlO₃/TiO₂-Fe₂O₃ in organic dye degradation”. *Chemical Engineering Journal* : 168, 1041 – 1048.
- [11] Riyanti. 2001, Dampak sebagai kadar lindi dari TPA Piyungan terhadap kematian ikan nila, AKL, Yogyakarta.
- [12] Menteri Negara Lingkungan, Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor : KEP-51/MENLH/10/1995 Tentang Baku Mutu Limbah Cair Bagi Kegiatan Industri.
- [13] Kitano M, Matsuoka M, Ueshima M, Anpo M. 2007. „Recent Developments in titanium oxide-based photocatalysts”. *Applcatal A Gen* : 325 (1):1-14.
- [14] R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello. 2009. „Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe doped TiO₂ composite thin films photocatalyst”. *International Journal of Hydrogen Energy* : 34, 5337 – 5346.
- [15] Ling-Jung Hsu, Li-Ting Lee, Chia-Chang Lin. 2011. „Adsorption and Photocatalytic Degradation of Polyvynyl Alcohol in Aqueous Solutions using P-25 TiO₂”. *Chemical Engineering Journal* : 173, 698-705.
- [16] Xiang Li, Rongchun Xiong, Gang Wei. 2009. „Preparation and Photocatalytic activity of nanoglued Sn-doped TiO₂”. *Journal of Hazardous Materials* : 164, 587 – 591.
- [17] Qiong Sun, Wenhua Leng, Zhen Li, Yiming Xu. 2012. „Effect of surface Fe₂O₃ clusters on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation in water”. *Journal of Hazardous Material* :229 – 230, 224 – 232.
- [18] A.V. Emerline, X. Zhang , M. Jin, T. Murakami, A. Fujishima. 2006. „Application of a black body like reactor for measurements of quatum yields of photochemical reactions in heterogeneous systems”. *J. Phys. Chem. B* 110 , 7409 – 7413.

RIWAYAT PENULIS

Latifa Hanum Lalasari lahir di Surabaya pada tanggal 21 Februari 1978. Menyelesaikan pendidikan S-1 di Teknik Kimia ITS pada tahun 2002 dan S-2 di Teknik Kimia UI pada Tahun 2009. Pengalaman kerja yang pernah di tekuni adalah sebagai asisten dosen di Teknik Kimia – ITS semasa kuliah, Staf PPIC dan Utilitas pengolahan limbah di CV. Sonokembang (Th. 2002-2004), Dosen Teknik Kimia – ITI (Th. 2005 – 2007), dan sekarang bekerja aktif di Pusat Penelitian Metalurgi – LIPI Serpong mulai Januari 2008.

KARAKTERISASI PASIR SILIKA CIBADAK SUKABUMI SEBAGAI BAHAN BAKU PEMBUATAN *RAMMING MIX SILICA*

Abdul Rachman¹⁾, Frank Edwin¹⁾ dan Pius Sebleku²⁾

¹⁾ Peneliti Balai Besar Keramik, Jl. Jend. Achmad Yani 392, Bandung

²⁾ Pusat Penelitian Metalurgi-LIPI, Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang
E-mail : frankedwin@gmail.com

Masuk tanggal : 11-09-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

KARAKTERISASI PASIR SILIKA CIBADAK SUKABUMI SEBAGAI BAHAN BAKU PEMBUATAN *RAMMING MIX SILICA*. Penelitian pembuatan *ramming mix silica* (RMS) dari bahan baku lokal telah dilakukan. Bahan baku yang dimaksud adalah pasir silika yang berasal dari limbah batu gongsol yang banyak terdapat di daerah Cibadak, Sukabumi, Jawa Barat. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan limbah batu gongsol menjadi produk refraktori monolitik berbentuk *ramming mix* yang bernilai ekonomi. Selama ini produk refraktori monolitik khususnya RMS masih diimpor dari beberapa negara antara lain Jepang, Jerman dan Cina. Penggunaan RMS sebagai pelapis pada dinding dalam dapur induksi banyak dilakukan oleh industri peleburan logam. Hal ini dikarenakan proses yang terjadi di dalam dapur induksi adalah proses asam sedangkan silika sendiri bersifat asam. Apabila dipilih bahan pelapis jenis basa, maka akan mengakibatkan terjadinya pengikisan pada permukaan dinding dalam dari dapur pelebur pada saat peleburan dan *ramming mix* akan menipis. Bila hal ini terjadi maka akan mengakibatkan dapur meledak karena logam cair mengenai koil. Pembuatan RMS ini dilakukan dengan cara mencampur pasir silika dengan bahan pengikat kimia asam borat serta bahan perekat CMC, selanjutnya dicetak pada tekanan tertentu dan setelah kering dilakukan pembakaran. Pembuatan RMS dari bahan pasir silika Cibadak ini menghasilkan kondisi terbaik untuk komposisi B dengan bahan pengikat kimia berupa asam borat sebanyak 2%, 3% dan 4%, serta bahan perekat CMC 5% dari berat komposisi. Komposisi B adalah komposisi fraksi butir pasir silika yang terdiri dari 35% berat fraksi kasar (2,362 – 0,417) mm, 25% berat fraksi sedang (0,417 – 0,208) mm dan 40% berat fraksi halus (< 0,208) mm.

Kata kunci : Dapur induksi, Peleburan logam, Ramming mix silica

Abstract

CHARACTERIZATION OF CIBADAK SUKABUMI SILICA SAND AS RAW MATERIAL FOR *RAMMING MIX SILICA* MANUFACTURING. A research for production *ramming mix silica* (RMS) with local raw materials has been done. The mentioned raw materials are silica sand derived from waste of gongsol rocks which there are many in Cibadak area, Sukabumi, West Java. This study aims to utilize the waste of Gongsol rocks into a monolithic refractory product as *ramming mix* shaped in economic value. All the times, monolithic refractory product especially RMS is still imported from overseas such as Japan, Germany and China. *Ramming mix silica* has been commonly use as a coating in the inner wall of induction furnace, and mostly done by metal smelting industry. This is because that acid process occurred in the induction furnace, while silica it self is acidic. If alkali material was selected, it would cause erosion of the inner wall surface at the smelting furnace, and the *ramming mix* would become thin. If it happened, it would cause furnace explosion because melting metal hit the coil. RMS is done by mixing silica sand with boric acid chemical binders and adhesives CMC, later print at a certain pressure and firing after dried. The production of *ramming mix silica* from Cibadak resulted in the best condition i.e. composition B with chemical bonding agent 2%, 3%, and 4% of boric acid and adhesive agent of CMC 5% from composition weight. Composition B was composition of silica sand granule consisted of 35% weight coarse fraction (2.362 – 0.417) mm, 25% weight medium fraction (0.417 – 0.208) mm, and 40% weight fine fraction (< 0.208) mm.

Keywords : Induction furnace, Metal smelting, Ramming mix silica

PENDAHULUAN

Penggunaan bahan-bahan tahan api untuk berbagai industri di Indonesia saat ini meningkat dengan pesat, namun sebagian besar bahan-bahan tersebut masih diimpor. Sementara bahan baku lokal tersedia cukup banyak di Indonesia.

Masalah yang sering dihadapi oleh industri yang menggunakan bahan tahan api (refraktori) ini adalah penyediaan bahan baku dan mutu produk yang tidak konsisten. Keterbatasan pengetahuan menyebabkan kesulitan dalam upaya menangani masalah tersebut. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan pasir silika dari limbah batu gongsol yang banyak terdapat di daerah Cibadak, Sukabumi, Jawa Barat, menjadi produk refraktori monolitik yang bernilai ekonomi.

Hasil-hasil yang didapatkan dari penelitian ini masih sederhana, tetapi cukup memberi gambaran secara teknis tentang dapat dipakainya pasir silika dari Cibadak untuk pelapis dinding bagian dalam dapur induksi. *Raming mix silica* adalah salah satu bentuk dari refraktori monolitik yang digunakan sebagai bahan pelapis pada dinding dalam dari dapur-dapur listrik, converter dan dapur-dapur metalurgi lainnya^[1]. Bahan baku yang dipergunakan umumnya adalah pasir silika yang bersifat asam.

Pasir silika adalah mineral kuarsa dengan kadar SiO₂ tinggi, lebih dari 90%, berukuran pasir 2,362 mm sampai 0,063 mm, dengan kandungan senyawa lain yang rendah^[2]. Bahan ini masih banyak dipakai sebagai lining dapur dalam industri peleburan logam, karena sifatnya yang menguntungkan antara lain^[3-5] :

- Mempunyai kemampuan menahan beban tertentu pada temperatur tinggi antara 1710 °C – 1730 °C.
- Mempunyai daya tahan slag yang tinggi terhadap reaksi-reaksi pelebur (*flux, reagent*) yang dipakai pada peleburan baja misalnya oksida besi dan kapur

- Mempunyai perubahan volume (*shrinkage*) yang kecil pada saat pemanasan.
- Mempunyai ketahanan yang tinggi terhadap perubahan temperatur tiba-tiba (*thermal shock*) di daerah temperatur 600 °C – 1700 °C.

Berdasarkan bentuk kristalnya silika dapat dibedakan dalam 3 jenis utama yaitu kuarsa, kristobalit dan tridimit. Variasi lain adalah gelas silika yang amorf^[6-7].

Pada kristal kuarsa, ikatan atom Si - O - Si dari tetrahedra yang berdekatan dihubungkan dalam arah melingkar dan membentuk spiral, sehingga struktur kuarsa terdiri dari rantai-rantai spiral tersebut.

Struktur kristobalit sama dengan struktur tridimit dan lebih mudah digambarkan. Di sini rangkaian tetrahedra membentuk cincin-cincin datar, setiap cincin terdiri dari 6 atom Si dan 6 atom O, tetapi karena bidang cincin sedikit terdistorsi dan tridimit merupakan susunan dari rantai-rantai cincin-cincin tersebut, perbedaannya adalah distorsi bidang cincin pada kristobalit lebih besar dibandingkan distorsi bidang cincin pada tridimit.

Dengan pemanasan, kuarsa dapat diubah menjadi kristobalit atau tridimit, tetapi sekalipun proses perubahan ini bersifat "*irreversible*", ternyata silika yang terdapat di alam umumnya dalam bentuk kuarsa, sedangkan kristobalit dan tridimit sangat jarang. Oleh karena itu produk kristobalit dan tridimit, misalnya : bata silika biasanya dikonversikan dari kuarsa. Pemanasan perlahan-lahan mengakibatkan ikatan atom Si - O - Si antara tetrahedra pada kuarsa akan terputus dan di atas 1470 °C mulai terbentuk rangkaian tetrahedra baru dari struktur kristobalit. Selanjutnya kristobalit akan berubah menjadi tridimit apabila didinginkan antara 870 °C – 1470 °C.

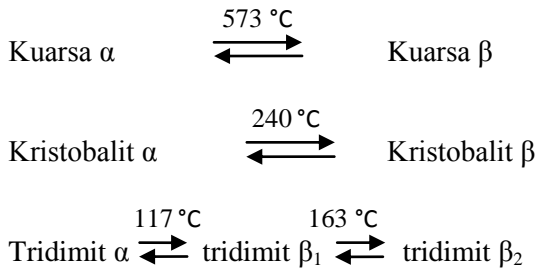
Penambahan mineraliser seperti Na₂O dan Fe₂O₃ sebanyak ± 1,5 % akan mempercepat proses pembentukan kuarsa menjadi kristobalit, dalam waktu kurang

dari 2 jam pada temperatur 1400 °C. Sedangkan tanpa mineraliser pembentukan terjadi pada temperatur 1500 °C dalam waktu lebih dari 2 jam.

Perubahan temperatur yang relatif kecil juga dapat mengakibatkan perubahan pada struktur ketiga jenis silika tersebut di atas karena letak atom-atomnya sedikit bergeser.

Kuarsa mempunyai 2 modifikasi yaitu alpha kuarsa dan betha kuarsa.

Kristobalit juga mempunyai 2 modifikasi yakni alpha kristobalit dan betha kristobalit. Tridimit mempunyai 3 modifikasi yakni alpha tridimit, betha – 1 tridimit dan betha – 2 tridimit.

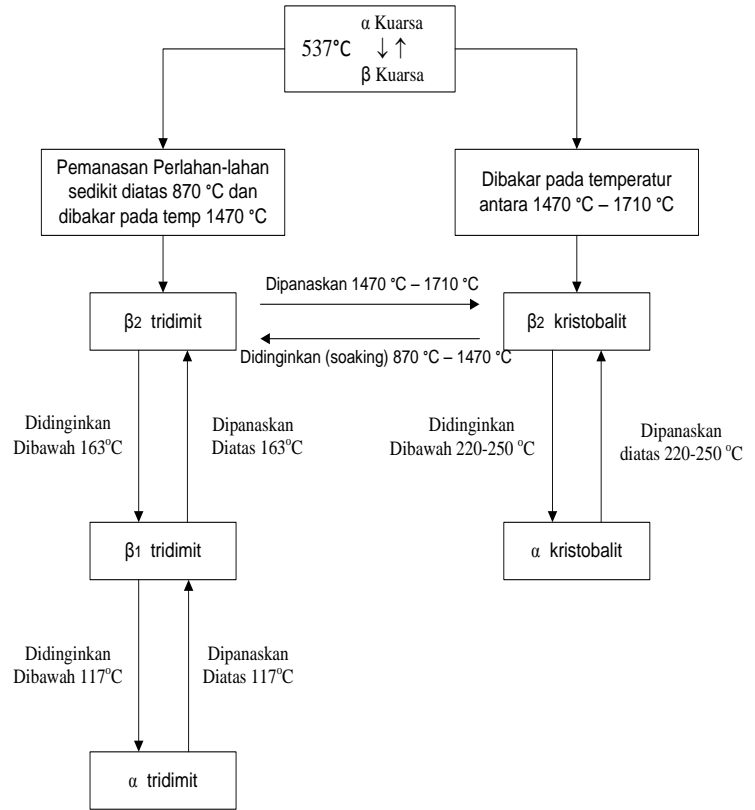


Perubahan antara modifikasi dari masing-masing variasi, misalnya dari alpha menjadi betha terjadi dengan segera, sedangkan perubahan antara variasi ke variasi lain terjadi secara perlahan-lahan. Perubahan dapat terjadi secara *reversible* dan *irreversible*.

Studi tentang silika menunjukkan bahwa di bawah temperatur 1470 °C perubahan dari variasi yang satu ke variasi yang lain oleh karena adanya flux, misalnya K₂O dan Na₂O.

Di atas temperatur 1710 °C semua variasi berubah menjadi gelas silika yang stabil, dan jika dilakukan pendinginan dengan cepat, maka silika akan berubah menjadi fase gelas yang amorf. Pada pemanasan silika, perubahan bentuk α menjadi bentuk β disertai oleh perubahan dimensi secara positif (memuai).

Proses perubahan dari suatu variasi kristal ke variasi kristal lainnya terlihat pada Gambar 1 berikut^[6-7]:



Gambar 1. Proses perubahan mineral silika

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

- ✓ Pasir silika Cibadak, Sukabumi
- ✓ Asam borat (boric acid), H₃BO₃
- ✓ Perakat CMC
- ✓ Air

Sedangkan peralatan yang dipakai yaitu :

- ✓ Ayakan standar Tyler (dalam mesh) 6, 10, 14, 20, 28, 32, 35, 48, 65, 100, 150, 200, dan 270 mesh
- ✓ Timbangan
- ✓ Oven pengering 110 °C
- ✓ Alat *hydraulic press*
- ✓ Cetakan benda coba (kubus ukuran 7 x 7 x 7 cm)
- ✓ Gerinda (alat potong benda coba)
- ✓ Tungku pembakaran
- ✓ Mesin uji kuat tekan (*universal testing machine*)

PROSEDUR PERCOBAAN

• Pemeriksaan Pendahuluan Pasir Silika

Sebelum dilakukan proses pencampuran, pasir silika yang akan digunakan dicuci terlebih dahulu untuk membersihkan kotoran-kotoran (*impurities*) yang ada. Pencucian ini dimaksudkan untuk mendapatkan pasir silika yang relatif murni tanpa ada bahan pengotor yang tidak diperlukan seperti lempung, abu organik dan lain-lain. Cara pencucian pasir silika ini dilakukan dengan pengadukan menggunakan air bersih.

Mula-mula pasir silika direndam dalam air, kemudian diaduk sampai kotoran yang ada naik kepermukaan air, kemudian air yang telah keruh tersebut dibuang (didekantasi). Proses ini dilakukan berulang-ulang hingga warna air menjadi bening

Setelah pasir silika cukup bersih, kemudian dikeringkan di dalam tungku pengering pada suhu 100 °C selama 24 jam. Pasir silika kering kemudian diayak sesuai dengan besar butir yang diinginkan, dilanjutkan dengan analisis kimia.

• Pengayakan Pasir Silika Menurut Fraksi Ukuran Yang Diinginkan

Grading biasanya dipakai 3 macam ukuran (fraksi) yaitu kasar, sedang dan halus.

Pasir silika kering dibagi menjadi tiga fraksi menggunakan ayakan standar dengan ukuran lubang 2,362 mm, 0,417 mm dan 0,208 mm

- ✓ Fraksi kasar (2,362 – 0,417) mm
- ✓ Fraksi sedang (0,417 – 0,208) mm
- ✓ Fraksi halus (< 0,208) mm

Dari masing-masing fraksi ukuran tersebut selanjutnya ditentukan % beratnya.

- ✓ Komposisi A : kasar 40%, sedang 25%, halus 35%
- ✓ Komposisi B : kasar 35%, sedang 25%, halus 40%

- ✓ Komposisi C : kasar 40%, sedang 35%, halus 25%.

• Penentuan Variasi Komposisi Bahan Pengikat Kimia Dan Bahan Perekat

Untuk variasi komposisi bahan pengikat kimia (asam borat) yang digunakan ditentukan sebesar 2%, 3% dan 4% dari berat campuran.

Sedangkan sebagai bahan perekat untuk pembentukan digunakan perekat kimia CMC sebanyak 5% berat komposisi untuk setiap komposisi.

• Rancangan Komposisi Bahan

Berdasarkan variasi komposisi bahan baku (pasir silika) dan komposisi bahan pengikat kimia (asam borat) serta bahan perekat (CMC), maka dapat dibuat rancangan komposisi bahan seperti pada Tabel 1.

Tabel 1. Rancangan komposisi bahan berdasarkan variasi bahan pengikat serta bahan perekat

Komposisi	Asam Borat (%)	CMC (%)
A	2	5
	3	5
	4	5
B	2	5
	3	5
	4	5
C	2	5
	3	5
	4	5

• Pembuatan Benda Coba

Benda coba dibuat dalam bentuk kubus ukuran (7 x 7 x 7) cm. Dengan replikasi sebanyak 15 kali setiap komposisi dibuat 3 x 15 buah benda coba sehingga jumlah benda coba keseluruhan adalah 3 x 3 x 15 = 135 buah. Setiap kubus membutuhkan sekitar 300 gr pasir kuarsa yang sudah terkomposisi sehingga kebutuhan bahan

baku untuk pembuatan benda coba adalah sebagai berikut :

- ✓ Pasir silika : $135 \times 300 \text{ gr} = 40.500 \text{ gr}$
- ✓ Asam borat : $3 \times (2+3+4) \% \times 40.500 \text{ gr} = 10.935 \text{ gr}$
- ✓ CMC : $3 \times (5+5+5)\% \times 40.500 \text{ gr} = 18.225 \text{ gr}$
- ✓ Air = 10 % berat campuran.

Pencampuran bahan dilakukan dengan menggunakan pengaduk (*mixer*). Satu per satu bahan tersebut dari masing-masing campuran dimasukkan ke dalam *mixer* dan diberi air sebanyak 10% dari berat komposisi.

Setelah seluruh bahan tersebut diperkirakan homogen, selanjutnya bahan tersebut dicetak dengan tekanan pembentukan sekitar 300 kg/cm^2 .

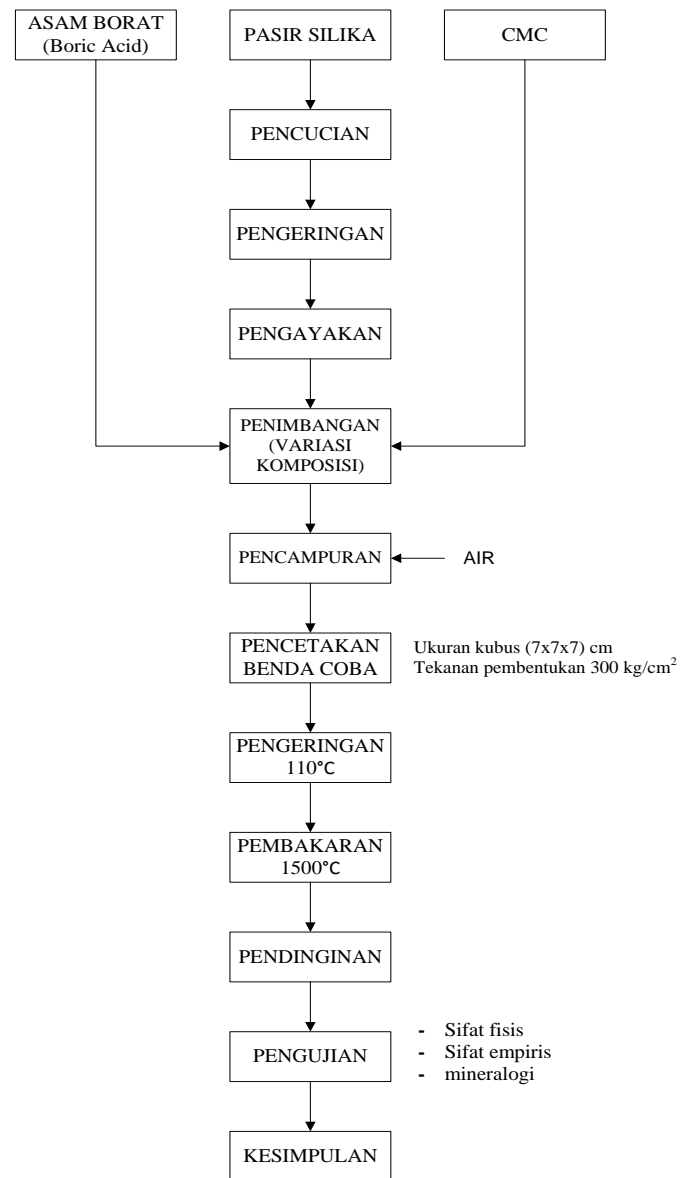
Selanjutnya benda coba dibiarkan di udara terbuka (rak pengering) selama 24 jam dan kemudian dikeringkan dalam oven pengering selama 24 jam.

Benda coba kering selanjutnya dibakar pada suhu $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ dengan penahanan selama 1 jam.

• Pengujian Benda Coba

Pengujian benda coba meliputi :

- ✓ Pengujian fisik yaitu susut jumlah, peresapan air, berat volume dan kuat tekan
- ✓ Pengujian empiris terdiri dari kejut suhu (*spalling test*), *slag test* dan kesetaraan pancang (*pyrometric cone equivalen*)
- ✓ Identifikasi mineral dengan XRD



Gambar 2. Diagram alir proses pembuatan ramming mix silica (RMS)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Bahan Baku

Analisis butir terhadap pasir silika kering setelah dicuci dilakukan dengan contoh pasir sebanyak 100 gr, hasilnya diperlihatkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil analisis butir pasir silika kering

Ayakan Tyler		Berat (gr)	Berat (%)	Kumulatif tertampung (%)
Mesh	mm			
+ 6	(2,362)	0,00	0,00	0,00
- 6 + 10	(2,362 – 1,651)	5,06	5,06	5,06
- 10 + 14	(1,651 – 1,168)	12,82	12,82	17,88
- 14 + 20	(1,168 – 0,833)	9,36	9,36	27,24
- 20 + 28	(0,833 – 0,589)	2,90	2,90	30,14
- 28 + 35	(0,589 – 0,417)	5,50	5,50	35,64
- 35 + 48	(0,417 – 0,295)	13,80	13,80	49,44
- 48 + 65	(0,295 – 0,208)	12,55	12,55	61,99
- 65 + 100	(0,208 – 0,147)	9,90	9,90	71,89
- 100 + 150	(0,147 – 0,104)	9,20	9,20	81,09
- 150 + 200	(0,104 – 0,074)	7,42	7,42	88,51
- 200 + 270	(0,074 – 0,053)	8,16	8,16	96,67
- 270	(- 0,053)	3,33	3,33	100,00
Jumlah		100	100	

Struktur dan sifat-sifat fisis bahan baku akan menentukan sifat-sifat *ramming mix silica* yang dibuat^[7].

Sifat-sifat yang terpenting adalah tekstur, homogenitas, porositas, berat jenis dan daya tembus logam cair. Tekstur ini menyangkut bentuk butir, pencampuran berbagai macam ukuran butir (*grading*) dan ukuran butir. Pencampuran berbagai macam ukuran butir dimaksudkan untuk mendapatkan kepadatan maksimum.

Pada pembuatan RMS kepadatan maksimum ini penting mengingat kegunaannya terutama menahan panas dan daya tembus logam cair.

Dari Tabel 2 di atas bila dihitung fraksi kekasarannya diperoleh presentasi kekasaran sebagai berikut :

- ✓ Fraksi kasar : (2,362 – 0,417) mm = 35,64 gr = 35,64%
- ✓ Fraksi sedang : (0,417 – 0,208) mm = 26,35gr = 26,35%
- ✓ Fraksi halus : (< 0,208) mm = 38,01 gr = 38,01%.

Hasil analisis kimia terhadap pasir silika kering setelah dicuci disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil analisis kimia pasir silika kering (setelah dicuci)

UNSUR	JUMLAH (%)
SiO ₂	96,80
Fe ₂ O ₃	0,65
Al ₂ O ₃	0,67
P ₂ O ₅	-
CaO	0,75
MgO	0,13
S	-
MnO	-
TiO ₂	0,04
Na ₂ O	0,03
K ₂ O	0,08
Jumlah	99,15

Untuk keperluan praktis, bahan baku utama dalam pembuatan RMS biasanya dipilih kadar SiO₂ lebih dari 95%, Al₂O₃ kurang dari 1% dan alkali (K₂O + Na₂O) kurang dari 0,3%.

Sehingga dengan demikian pasir silika tersebut memenuhi syarat sebagai bahan baku pembuatan RMS.

Karakterisasi Produk

Hasil Pengujian Fisik

Hasil pengujian fisik terhadap pasir silika yang telah diproses dan dipanaskan berturut-turut ditampilkan pada Tabel 4, Tabel 5 dan Tabel 6.

Tabel 4. Hasil uji susut pada pasir silika yang telah diproses

Komposisi	Susut kemudian Rata-Rata (%)
A 2 – 5	- 0,47
A 3 – 5	0,59
A 4 – 5	- 0,16
B 2 – 5	- 0,29
B 3 – 5	- 0,39
B 4 – 5	- 0,45
C 2 – 5	- 0,19
C 3 – 5	- 0,15
C 4 – 5	- 0,19

Dari hasil uji susut kemudian pada Tabel 4 diketahui bahwa benda coba tidak mengalami penyusutan melainkan mengembang. Hal ini sesuai dengan sifat dari pasir silika yaitu bila dibakar akan mengembang dimana pada temperatur 573 °C kristal kuarsa α akan berubah menjadi kristal β , dan bila pembakaran dilanjutkan hingga temperatur 1470 °C – 1710 °C maka kristal kuarsa akan berubah menjadi β kristobalit yang akan diikuti dengan pengembangan dari pasir tersebut.

Tabel 5. Hasil uji penyerapan air dan BJ pada pasir silika hasil proses

Komposisi	Penyerapan Air Rata-Rata (%)	Berat Jenis Rata-Rata (gr/cm^3)
A 2 – 5	11,56	1,70
A 3 – 5	10,49	1,65
A 4 – 5	16,59	1,61
B 2 – 5	9,66	1,75
B 3 – 5	8,59	1,73
B 4 – 5	10,33	1,68
C 2 – 5	12,86	1,62
C 3 – 5	12,43	1,61
C 4 – 5	12,67	1,59

Pengujian penyerapan air dimaksudkan untuk mengetahui tingkat porositas dari benda coba.

Hasil uji penyerapan air benda coba pada Tabel 5 menunjukkan bahwa semakin kecil penyerapan airnya menyebabkan semakin besar berat jenisnya. Sebaliknya semakin besar penyerapan airnya menyebabkan semakin kecil berat jenisnya. Hal ini terjadi pada benda coba dengan komposisi B yang memiliki penyerapan air relatif paling kecil dan berat jenis paling besar, disebabkan komposisi B mengandung fraksi dari pasir silika berukuran halus $< 0,208$ mm yang relatif lebih banyak yaitu sebesar 40 %, mengisi rongga atau celah-celah di antara butiran berukuran sedang dan kasar, sedangkan rongga/celah yang tidak terisi oleh pasir halus diisi oleh kristal asam borat yang sekaligus berfungsi mengikat butir-butir pasir satu dengan yang lainnya

sehingga ikatan antar butir pasir silika menjadi lebih rapat dan padat.

Sebaliknya pada benda coba dengan komposisi A dan C yang memiliki penyerapan air yang relatif lebih besar dibanding komposisi B, menghasilkan berat jenis (berat/volume) yang lebih kecil.

Hasil uji kuat tekan pada Tabel 6 menunjukkan benda coba dengan komposisi B menghasilkan kuat tekan tertinggi dibanding benda coba komposisi A dan C yaitu $> 50 \text{ kg}/\text{cm}^3$. Hal ini disebabkan benda coba komposisi B cenderung lebih padat dan kuat dibanding benda coba komposisi A dan C.

Tabel 6. Hasil uji kuat tekan pasir silika yang telah diproses

KOMPOSISI	KUAT TEKAN RATA-RATA (kg/cm^2)
A 2 – 5	48,66
A 3 – 5	49,80
A 4 – 5	49,67
B 2 – 5	51,38
B 3 – 5	53,70
B 4 – 5	53,60
C 2 – 5	40,13
C 3 – 5	43,28
C 4 – 5	44,56

Hasil Pengujian Empiris

Hasil uji kejut suhu (*spalling test*) pada pasir silika yang telah dikeringkan dan dibakar diperlihatkan pada Tabel 7 sedangkan hasil *slag test* pada Tabel 8.

Tabel 7. Hasil uji kejut suhu pada pasir silika

Komposisi	Jumlah Benda Uji	Siklus									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A 2-5	1	B	B	B	B	B	B	B	B	R	-
	2	B	B	B	B	B	B	B	B	R	-
A 3-5	1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	R
	2	B	B	B	B	B	B	B	B	B	R
A 4-5	1	B	B	B	B	B	B	B	R	-	-
	2	B	B	B	B	B	B	B	B	R	-
B 2-5	1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
B 3-5	1	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
	2	B	B	B	B	B	B	B	B	B	B
B 4-5	1	B	B	B	B	B	B	R	-	-	-
	2	B	B	B	B	B	B	R	-	-	-
C 2-5	1	B	B	R	-	-	-	-	-	-	-
	1	B	R	-	-	-	-	-	-	-	-
C 3-5	1	B	B	B	R	-	-	-	-	-	-
	2	B	B	R	-	-	-	-	-	-	-
C 4-5	1	B	B	B	B	B	B	B	B	-	-
	2	B	B	B	B	B	B	B	R	-	-

Keterangan :

B : Baik

R : Rusak

Dari hasil uji kejut suhu menunjukkan bahwa selain ukuran fraksi pasir silika, kadar bahan pengikat kimia (asam borat) dan bahan perekat CMC pada komposisi benda coba juga berpengaruh terhadap ketahanan kejut suhu bodi. Benda coba dengan komposisi B2-5 dan B3-5 paling tahan terhadap kejut suhu sampai pada siklus ke 10 tidak menunjukkan retak-retak atau pecah.

Ketahanan kejut suhu bodi mulai tampak berkurang pada komposisi A2-5, A4-5, B4-5, C2-5, C3-5 dan C4-5, yang masing-masing hanya mampu bertahan sampai pada siklus ke 8, 9, 7, 6, 1, 2, dan 7. Hal ini diduga karena kepadatan benda coba komposisi A dan C relatif kurang dibanding benda coba komposisi B sehingga mengurangi kekuatan mekanis dan ketahanan terhadap kejut suhu.

Tabel 8. Hasil tes dari slag saat pasir silika diproses

KOMPOSISI	SLAG (%)	
A 2-5	K, B	Tidak terkena slag
A 3-5	K, B	Tidak terkena slag
A 4-5	K, B	Tidak terkena slag
B 2-5	K, B	Tidak terkena slag
B 3-5	K, B	Tidak terkena slag
B 4-5	K, B	Tidak terkena slag
C 2-5	K, B	Tidak terkena slag
C 3-5	K, B	Tidak terkena slag
C 4-5	K, B	Tidak terkena slag

Keterangan :

K = Kuningan, B = Besi tuang

Pengujian slag dilakukan terhadap 2 buah potongan/bubuk logam yaitu kuningan dan besi tuang. Kedua bahan tersebut bersifat asam.

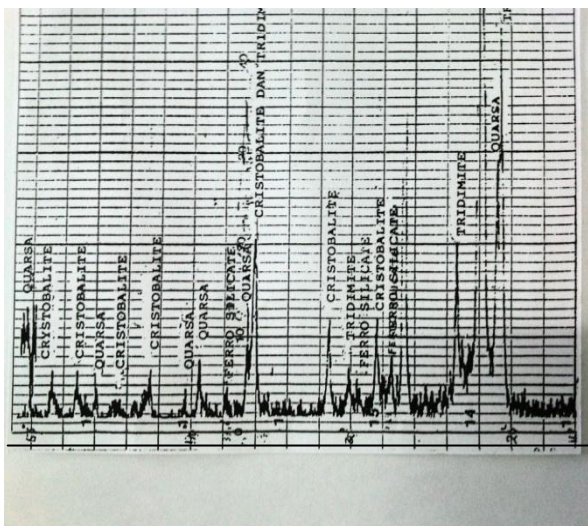
Hasil uji slag terhadap kedua jenis logam tersebut untuk semua komposisi tidak terjadi penetrasi. Hal ini terjadi karena antara kedua bahan tersebut mempunyai sifat kimia yang sama dengan benda coba, sehingga tidak terjadi reaksi kimia yang menyebabkan terbentuknya unsur baru yang akan merusak dinding benda coba. Disamping itu kemungkinan lain adalah karena benda coba memiliki porositas yang cukup kecil. Hal ini berarti rongga/celah yang terjadi juga sedikit akibat rapatnya susunan antar butir penyusun benda coba tersebut. Selanjutnya pengujian empiris yang lain terhadap produk RMS Cibadak ini adalah uji kesetaraan pancang (*pyrometric cone equivalent*). Untuk keperluan pengujian ini dibuat benda coba berbentuk piramida 3 sisi dari bahan RMS Cibadak dan selanjutnya dibakar pada tungku PCE serta dilakukan pada kondisi oksidasi. Kesetaraan pancang dilaporkan dengan menyebutkan pancang standar yang jatuhnya bersamaan dengan pancang uji.

Hasil uji kesetaraan pancang terhadap bahan RMS Cibadak ini menunjukkan pancang jatuh pada suhu 1730 °C.

Identifikasi Mineral dengan XRD

Identifikasi mineral dengan XRD terhadap salah satu benda coba (komposisi B), menunjukkan benda coba terdiri dari kandungan mineral : kristobalit, kuarsa dan tridimit. Difraktogram hasil XRD dapat dilihat pada Gambar 3.

Berdasarkan data tersebut diketahui bahwa akibat pemanasan pada silika terjadi konversi kristal silika dari kristal kuarsa menjadi kristal kristobalit, dan kemudian kristal tridimit.



Gambar 3. Difraktogram XRD benda coba hasil proses

KESIMPULAN

Dari hasil dan pembahasan, dapat ditarik beberapa kesimpulan dan saran sebagai berikut :

1. Pasir silika Cibadak Sukabumi yang telah dicuci, dapat memenuhi syarat sebagai bahan baku untuk pembuatan *ramming mix silica* (RMS) dengan analisis kimia : SiO_2 lebih besar dari 95%, Al_2O_3 kurang dari 1% dan alkali ($\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) kurang dari 0,3%.
2. Komposisi butir pasir silika yang paling baik terdiri dari 35% berat fraksi kasar (2,362 – 0,417) mm, 25% berat fraksi sedang (0,417 - 0,208) mm dan 40% berat fraksi halus (< 0,208 mm).

3. Sebanyak 2%, 3% dan 4% asam borat dari komposisi B merupakan komposisi yang terbaik untuk RMS Cibadak. Ini terlihat dari hasil uji fisik peresapan air, berat jenis dan kuat tekan yang memiliki harga optimal.
4. Dari hasil empiris diketahui bahwa RMS dari Cibadak ini mempunyai daya tahankejut suhu terbaik ada pada komposisi B 2 – 5 dan B 3 – 5. Begitu juga ketahanan pasir silika pada semua komposisi untuk RMS Cibadak ini memiliki ketahanan yang baik terhadap penetrasi logam cair.
5. Hasil uji kesetaraan pancang terhadap RMS Cibadak ini menunjukkan jatuhnya pancang pada suhu 1730 °C.

SARAN

Bahan RMS bila dipanaskan sampai suhu tinggi akan mengembang. Hal ini perlu mendapat perhatian didalam pemasangannya agar jarak antara bahan RMS tersebut dengan koil pada dapur induksi diatur sedemikian rupa sehingga bila terjadi pengembangan tidak menyentuh koil yang dapat menyebabkan dapur/ tungku meledak.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini merupakan kegiatan rutin pemanfaatan limbah. Ucapan terimakasih kami sampaikan kepada koordinator laboratorium pengujian Balai Besar Keramik Bandung, juga kepada PT PINDAD (divisi pengecoran logam) yang telah memberikan fasilitas selama penelitian.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Linley E.G. 1977. „Unshape Refractories”, *Refractory Journal*, Association of Great Britain.
- [2] Anonim, SNI 13 – 6666 – 2002, „Mutu dan Klasifikasi Silika untuk bata tahan api”, Badan Standardisasi Nasional.

- [3] Suropto M. Asyrof. 1992. „Pengantar Proses Pembuatan Refraktori”. BBIK, Bandung.
- [4] Chester J.H. 1977. „Steel Plant Refractories,” The United Steel Companies Ltd, Sfeffield.
- [5] Dr.M.O. Warman. 1979. „Iron Making Refractories”. *Journal of The Refractories Association of Great Britain*, Nov. / Dec. Number 6.
- [6] Albertus Sinar Jaya. 1966. „Pengaruh Ukuran Butir dan Jenis Bahan Pengikat Pada Pembuatan Ramming Mix Silica Terhadap Porositas dan Sifat Empirisnya Untuk Dapat Digunakan Pada Dapur Induksi”, Fakultas Teknologi Industri, Institut Sains dan Teknologi Nasional, Jakarta.
- [7] P.N. Mohanty, P.N. Singh and G.D. Singh. 1982. „Silica-A Critical Study”. *Journal of The Refractories Association of Great Britain*, number 2.

RIWAYAT PENULIS

Abdul Rachman, lahir di Yogyakarta 30 April 1954, S1 bidang Teknik Industri UNPAS Bandung, lulus tahun 1992. Bekerja di Balai Besar Keramik Bandung sejak tahun 1974, dan sejak tahun 1999 sampai dengan sekarang menjabat sebagai Peneliti di Balai Besar Keramik Bandung.

SYNTHESIS OF ULTRA FINE GRAIN MAGNESIUM CARBONATE PART 1. CALCINATION BEHAVIOUR OF INDONESIAN DOLOMITE

Solihin, Tri Arini, Eni Febriana

Research Center for Metallurgy (P2M) – Indonesian Institute of Sciences (LIPI)

Kawasan Puspiptek Serpong, Gedung 470, Tangerang 15314

E - mail: solihin@lipi.go.id

Masuk tanggal : 12-10-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PEMBUATAN MAGNESIUM KARBONAT BERUKURAN ULTRA HALUS BAGIAN 1. PERILAKU KALSINASI DOLOMIT INDONESIA. Cadangan dolomite banyak terdapat di berbagai tempat di Indonesia. Cadangan terbesar terdapat di Provinsi Jawa Timur. Pada saat ini di Indonesia dolomit hanya dipergunakan sebagai pupuk, walaupun sebenarnya dolomit dapat diproses untuk menghasilkan magnesium karbonat berukuran ultra halus yang biasanya digunakan sebagai bahan baku untuk obat dan sebagai filler dalam industri farmasi dan industri cat. Dolomit mengandung 26,4% magnesium oksida dan 63,42% kalsium oksida. Kalsinasi adalah langkah pertama dari rangkaian proses untuk mendapatkan magnesium oksida atau magnesium karbonat dari dolomit. Pada penelitian ini, dolomit dari Madura telah dikalsinasi menggunakan tungku muffle. Reaksi dekomposisi terjadi pada temperatur 730-890 °C. Variabel yang paling berpengaruh adalah temperatur dan waktu kalsinasi. Pada temperatur 600-700 °C, reaksi dekomposisi berjalan sangat lambat dan hasil kalsinasinya pun rendah. Tetapi pada temperatur 800 °C, hasil kalsinasi yang didapat sangat tinggi walaupun laju dekomposisinya masih rendah. Dan pada temperatur 900 °C dan temperatur di atasnya, laju dekomposisi dan hasil kalsinasi mencapai maksimum.

Kata kunci : Dolomit, Magnesium Oksida, Kalsinasi, Ultra fine grain

Abstract

SYNTHESIS OF ULTRA FINE GRAIN MAGNESIUM CARBONATE PART 1. CALCINATION BEHAVIOUR OF INDONESIAN DOLOMITE. Dolomite deposits can be found in many places in Indonesia. The larger deposit is located in East Java province. Dolomite is mainly and recently used only as fertilizer, but it can be processed to obtain ultra fine grain magnesium carbonate that can be used as raw materials for drugs and fillers in pharmacy and coating industry. Dolomite contains 26,4% magnesium oxide and 63,42% calcium oxide. The calcination is the first important step in obtaining magnesium oxide or magnesium carbonate from dolomite. In this recent research, dolomite from Madura has been calcined by using a muffle furnace. The decomposition reaction temperature has detected to take place at temperature range 730-890 °C. The most important variable in dolomite calcination are temperature and time. At 600-700 °C, the decomposition rate is very slow and the result is very poor. But at 800 °C, although the decomposition rate is still slow but the result is maximum. At 900 °C and beyond, the decomposition rate is very high and the result is maximum. The result is magnesium and calcium oxide that is not bound chemically.

Keywords : Dolomite, Magnesium oxide, Calcination, Ultra fine grain

INTRODUCTION

Magnesium based materials is widely used as raw materials for many purposes such as fertilizer, drugs, and various industrial fillers^[1-2]. The type of magnesium based materials used in certain industry depends on the chemical compositions, purity and grain size. For

example, the magnesium based material used in fertilizer industries is merely ore containing magnesium like dolomite and magnesite without any chemical treatment^[3], whereas in drugs and industrial filler, only high purity and small size magnesium carbonate is used^[4-5]. The prices among magnesium based materials are also very different. The price of

magnesium based materials that are used as fertilizer is very cheap; it never exceeds 0.1 US Dollar per kg. In contrast, the price of chemically treated magnesium based materials, in which its purity is very high and its size is very small, can reach 40 USD per kilogram^[6].

The deposit of dolomite in Indonesia is very abundant. Dolomite can be found in various amount and elemental composition at Sumatra, Java, Madura, Sulawesi and Papua Islands. The biggest deposit of dolomite can be found at Lamongan and Madura, East Java^[7]. Nowadays, dolomite coming from this region is still conventionally used as fertilizer^[8]. On the other hand, ultra fine grain magnesium carbonate used as raw material for drugs and filler in industries is still imported from abroad. Dolomite can be processed to obtain ultra fine grain magnesium carbonate. Among unit operation in this process, calcination is the first important step of process. The successful of calcination determines the yield of magnesium carbonate product at the end line of the process. Therefore, this paper deals with the analysis of calcination behaviour of dolomite.

EXPERIMENTS

Dolomite was obtained from a local mining site in Madura. The ore was ground prior characterization and processing. The average size of ground dolomite is around 1 cm. The ground dolomite was characterized by using x-ray fluorescence (XRF) and x-ray diffraction (XRD) to reveal the chemical composition and phases. The behaviour of the dolomite at elevated temperature was characterized through thermo gravimetric-differential thermal analyzer (TG-DTA) test. The calcination of the as-received dolomite was conducted in a muffle furnace in air atmosphere for 10 hours. The calcined sample was weighted, and then it was characterized through XRD and SEM-EDS (scanning electron microscope-energy

dispersive spectroscopy) to reveal phases and the changes in elemental composition.

RESULT AND DISCUSSION

The composition of dolomite obtained from Madura is shown in Table 1. It can be seen that the ratio of CaO/MgO in Madura dolomite is about 2.4. This value is higher than standard dolomite which has ratio of CaO/MgO = 1.2. The large amount of calcium carbonate makes this dolomite classified as calcium carbonate dolomite. Other compounds that can be found in this dolomite are the oxide of sodium, aluminum, silicon and iron. Iron in dolomite determines the color appearance of dolomite. The high content of iron leads to the yellowish color.

Table 1. Composition of the as-dried dolomite

No	Compound	% Weight
1	CaO	63.42
2	MgO	26.39
3	Na ₂ O	5.93
4	SiO ₂	1.20
5	Al ₂ O ₃	0.86
6	Fe ₂ O ₃	0.74

The only compound that can be found in dolomite ore from Madura is dolomite phase (CaMg(CO₃)₂), as shown in Fig 1. Although the content of calcium oxide is quite high, which can lead to the conclusion that there might be free calcium oxide in the as received sample, in reality there is no free calcium oxide can be found. Thus, it can be assumed that the entire calcium oxide molecule is bound into Ca-Mg-C-O network. Meanwhile, other oxides in this dolomite cannot be detected by XRD due to very low content.

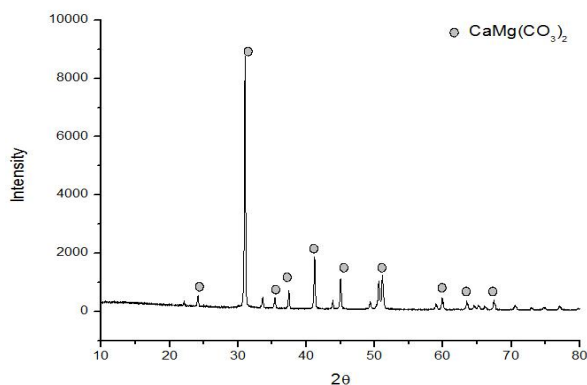


Fig 1. XRD patterns of the as-received dolomite from Madura

Fig 2 shows the comparison of XRD patterns of Madura dolomite and artificial dolomite obtained from the manufacture. It can be seen that both dolomite has the same 2θ location of almost entire peak of intensity. At least, the 2θ location of three major peaks are the same (at $2\theta = 31.02$; 41.23 ; and 51.09). All these analysis show that Madura dolomite, as raw materials used in this experiment, contains dolomite phase resemble to artificial dolomite.

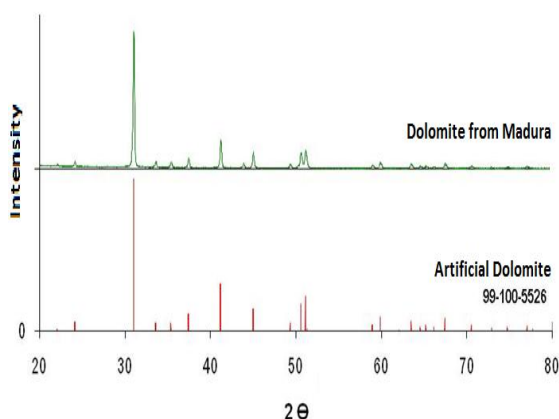


Fig 2. Comparison of XRD patterns of the as-received dolomite from Madura and artificial dolomite

The response of as received dolomite to temperature change is tested through TG-DTA. The result is shown in Fig 3. At low temperature zone (at about room temperature to $700\text{ }^{\circ}\text{C}$), TG curve shows that there is no weight change in sample. This means that at this temperature zone, there is no chemical reaction takes place. Therefore, the changes of DTA curve as

shown in this figure is might be merely a crystallographic transformation. The significant change in TG and DTA curve can only be found at temperature range of $730 - 890\text{ }^{\circ}\text{C}$. Obviously, at those temperature ranges the calcination reaction has taken place. The result of this TG-DTA test will be the basis of calcination process.

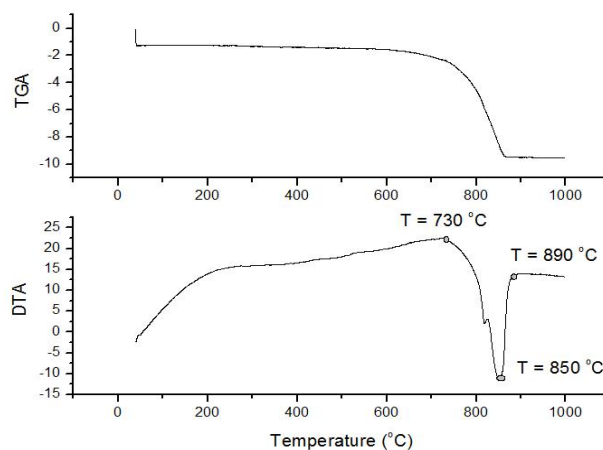


Fig 3. TG-DTA Pattern of the as-received dolomite

The calcination has been conducted at various temperatures. Based on TG-DTA, the experimental temperature was set at range of $600 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. The excess of $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ to the upper and lower temperature limit, which has been determined through TG-DTA, is meant to obtain complete prove of dolomite behavior. Since the calcination reaction is actually the release of carbon dioxide, there must be weight reduction during heating. Fig 4 shows the weight reduction of calcined dolomite at different temperature and time. At lowest temperature, $600\text{ }^{\circ}\text{C}$, the weight reduction is very low. It is only about 5 % weight reduction at $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. It is mainly contributed by water evaporation. At higher temperature, $700 - 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, the reaction become rapid with an increasing in temperature; and the time needed to obtain a certain amount of weight reduction is sharply reduced. For example, at $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, the time needed to reduce weight down to 10% is 450 minutes, whereas that at $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ is only 90 minutes.

Thus by increasing temperature 100 °C, one can obtain weight reduction 5 times.

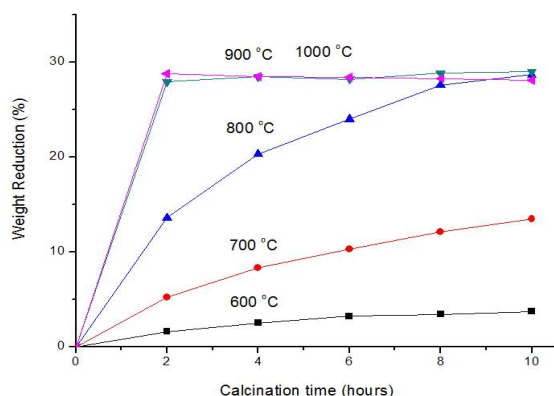


Fig 4. Weight reduction of calcined dolomite as the function of temperature and time

The weight reduction means the change of the percentage of elements left in calcined dolomite. As carbon and oxygen leaves the dolomite, the weight percentage of other elements increases. By using the energy dispersive spectrum in SEM-EDS equipment, one can roughly calculate the weight percentage or atomic percentage of elements in a material. By using the same equipment, a measurements of elements in calcined dolomite at various temperature and time has been done. The result is shown in Fig 5. As has been predicted, the weight percentage of carbon and oxygen decreases with an increasing in temperature. In opposite direction, the weight percentage of other elements increases with an increasing in temperature. It is interesting to find that the decreasing of weight percentage of carbon and oxygen stops at 800 °C. The increasing of temperature beyond 800 °C gives no significant change in weight percentage of these elements. On the other hand, the significant increasing of magnesium and calcium weight percentage also stops at 800 °C. This experiment is conducted for 10 hours. As can be seen in previous figure (Fig 4) the final weight reduction of sample at 800, 900 and 1000 °C after 10 hours calcination are the same. These three samples shows weight reduction 29 %. Thus, the results of analysis shown in Fig 4

is obviously agree with that in Fig 5. And both analysis (Fig 4 and 5) are also agree with TG-DTA shown in Fig 2, which shows that 800 °C is in the range of the DTA valley which indicates that chemical reaction has taken place.

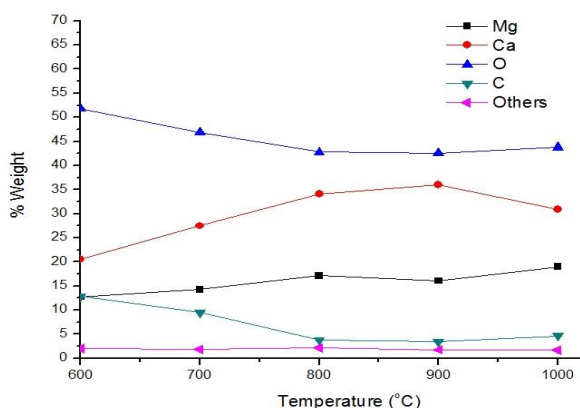
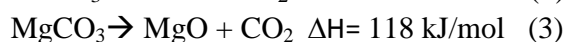
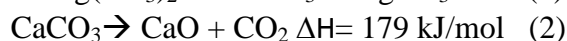


Fig 5. The weight percentage of elements in calcined dolomite

Fig 6 shows the XRD patterns of dolomite calcined at different temperature. At 700 °C, the decomposition reaction of dolomite seems to take place. But surprisingly, it is found that the only free carbon phase in this sample is magnesium oxide, whereas the calcium related compound that can be found is calcium carbonate. The free carbon compound of calcium oxide starts to form at 750 °C. This means that the decomposition energy calcium carbonate is slightly higher than that of magnesium carbonate. By using the XRD patterns in Fig 6, the calcination reaction should be written as follows:



Both calcination reaction of calcium and magnesium carbonate are endothermic reaction, as indicated by positive value of both enthalpy. But although both can be decomposed at high temperature, the enthalpy of calcium carbonate decomposition is higher than that of magnesium carbonate. Therefore it is reasonable why at 700 °C magnesium

oxide has form at the first place rather than magnesium oxide.

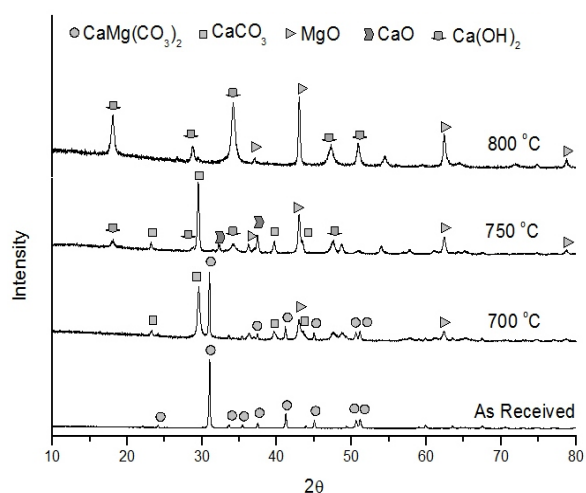


Fig 6. XRD patterns of dolomite calcined for 10 hours at different temperature

CONCLUSION

Dolomite from Madura contains 26.4% magnesium oxide and 63.42% calcium oxide. The phases of magnesium calcium bicarbonate in natural dolomite from Madura resembles that in artificial dolomite. The temperature range of dolomite decomposition is 730-890 °C. The reduction of weight increases with an increasing in temperature. The weight reduction depends on temperature and time. At 600-700 °C, the decomposition rate is very slow and the result is very poor. But at 800 °C, although the decomposition rate is still slow but the result is maximum. At 900 °C and beyond, the decomposition rate is very high and the result is maximum. The result is magnesium and calcium oxide that is not bound chemically.

REFERENCE

[1] Zhao H, Dadap N, Park AA. 2010. „Tailored Synthesis Of Precipitated Magnesium Carbonates As Carbon-Neutral Filler Materials During Carbon Mineral Sequestration”. *The 13th International Conference on Fluidization - New Paradigm in Fluidization Engineering* 6: 109, p.1-8

- [2] Rotheron RN. 1999. „Mineral Fillers in Thermoplastics: Filler Manufacture and Characterisation”. *Advances in Polymer Science*, Vol.139 p. 68-107
- [3] Hart J. 1998. „Fertilizer Guide, Fertilizer and Lime Minerals”. *Oregon State University Service*, p. 1-5
- [4] Gentile E. 2003. „Clays as fillers and coatings for paper”. *European Clay Minerals Group Meeting*, Modena, Italy.
- [5] Vanderbilt RT. 2012. „Filler Minerals Reference A Guide to Filler Properties and Uses”. *Vanderbilt Publication* p.1-6
- [6] Suhayat YP. 1996. „Potensi dan Pemanfaatan Bahan Galian Industri dalam Kaitanya Dengan Pengembangan Wilayah yang Berwawasan Lingkungan”. *Direktorat Sumberdaya Mineral*, Bandung .
- [7] Madiapura T. 1997. „Batu Gamping dan Dolomit Di Indonesia”. *Seri Geologi Ekonomi No.8*, Direktorat Geologi, Dirjen Pertambangan Umum, Departemen Pertambangan dan Energi.
- [8] Johannas. 1963. „Dolomite In Indonesia,” *Publikasi Teknik, Seri Geologi Ekonomi No.4* , Direktorat Geologi, Dirjen Pertambangan Umum, Departemen Pertambangan dan Energi.

RIWAYAT PENULIS

Solihin, alumni program studi Metalurgi jurusan Teknik Pertambangan Institut Teknologi Bandung dan program studi ecomaterial Graduate School of Environmental Studies Tohoku University. Pernah melakukan penelitian Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Miyagi, Jepang (2000-2001), ikut berkolaborasi dalam kerjasama penelitian antara JFE Mineral Company dengan Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Jepang (2004-2006). Saat ini bekerja sebagai peneliti pada Pusat Penelitian Metalurgi LIPI

KARAKTERISASI NANOSTRUKTUR KARBON DARI GRAFIT HASIL MILLING

Yunasfi

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) – BATAN
Kawasan Puspipstek Serpong, Tangerang
E - mail : yunasfi@gmail.com

Masuk tanggal : 14-06-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

KARAKTERISASI NANOSTRUKTUR KARBON DARI GRAFIT HASIL MILLING. Telah dilakukan karakterisasi nanostruktur karbon dari grafit hasil *milling*. Nanostruktur karbon dibuat melalui proses *milling* dengan teknik *high energy milling* (HEM) terhadap serbuk grafit dengan variasi waktu *milling* antara 25 jam sampai 100 jam. Serbuk grafit hasil *milling* kemudian diidentifikasi fasanya dengan metoda difraktometer sinar-x (XRD), ukuran partikel yang terbentuk dengan metoda *particle size analyzer* (PSA) dan diamati secara detail topologinya dengan metoda *transmission electron microscopy* (TEM). Hasil identifikasi fasa terhadap serbuk grafit hasil *milling* menunjukkan bahwa hanya muncul puncak difraksi C(002) dan C(004). Hal ini menunjukkan bahwa struktur grafit masih didominasi oleh fasa heksagonal. Intensitas puncak difraksi ini semakin rendah seiring dengan bertambahnya waktu *milling*. Hasil analisa dengan PSA menunjukkan terbentuknya karbon nanostruktur hasil *milling*, dimana ditunjukkan bahwa ukuran partikel karbon semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*, yaitu dari 540 nm (25 jam) menjadi 190 nm (75 jam). Hasil analisa TEM menunjukkan adanya serat-serat pipih panjang berukuran diameter 10 - 75 nm dan panjang 20 - 200 nm. Kuantitas serat karbon ini semakin banyak seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Hal ini menunjukkan bahwa akibat adanya tumbukan antara partikel karbon dengan bola-bola *milling* selama proses *milling* mengakibatkan penghancuran partikel-partikel karbon sampai ke ukuran nano serta pembentukan serat karbon.

Kata kunci : Nanostruktur karbon, High energy milling (HEM), Grafit, TEM

Abstract

CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED CARBON FROM GRAPHITE AS MILLING PRODUCT. Characterization of nanostructured carbon from graphite as milling product of high energy milling (HEM) technique was carried out. Nanostructured carbon was prepared by milling process against the graphite powder with various of milling time between 25 hours up to 100 hours. A milled graphite powder was then identified their phase by using phase identification with x-ray diffractometer methods, formed particle size was measured by particle size analyzer (PSA) and the detail phase including the tophology and measurement of particle size were observed with transmission electron microscopy (TEM) methods. The result of identification phase of the graphite powder milling results showed that the intensity of diffraction peaks which appear only diffraction peaks for carbon C(002) C(004) and C(110), while for other atoms do not identified. This indicates that the graphite structure is still dominated by the hexagonal phase. The intensity of diffraction peaks is lower along with increasing milling time. PSA analysis result shows the formation of carbon nanostructure as the result of milling process, which the carbon particle size decreases with the increasing of milling time; from 540 nm (25 hours) to 190 nm (75 hours). TEM analysis result shows the existence of long small fiber with the size of 10 – 75 nm and the length of 20 – 200 nm. This shows that the result of collisions between particles of graphite powder with milling balls during milling process, resulting in the destruction of the graphite particles until nano size and also in the forming of carbon fiber.

Keywords : Nanostructured carbon, High energy milling (HEM), Graphite, TEM

PENDAHULUAN

Transformasi fasa grafit pada perlakuan mekanik telah diteliti semenjak sebelum

tahun 1950-an^[1]. Juga telah dilaporkan bahwa luas permukaan yang besar pada sampel setelah diproses *milling* dengan *ball milling*^[2]. Tetapi, struktur *nanoporous*

yang dihasilkan oleh *high energy milling* (selanjutnya disingkat dengan HEM) belum sepenuhnya diteliti. Akhir-akhir ini, telah ditemukan bahwa filamen berukuran nano dengan struktur berbentuk pipa (*tubular*) dapat dihasilkan dengan pemanasan karbon yang memiliki struktur tidak teratur atau boron nitrida heksagonal yang sebelumnya diproses *milling* dengan *ball milling*^[3]. Selama *annealing* termal, *nanotube* atau *nanocage* terbentuk dari serbuk yang diproses *milling*. Hal ini merupakan proses pertumbuhan kristal bentuk padat yang sederhana, meliputi reaksi kimia yang esensial dalam banyak metode analisis yang lain^[4-5]. Untuk menjelaskan proses pembentukan *nanotube* selama perlakuan panas, bahan yang diproses *milling* dengan *ball milling* perlu diteliti struktur kristal dan perubahan morfologinya^[6-7].

Y. Chen *et.al.*^[8-9], telah berhasil membuat karbon nanoporous dari grafit dengan metode *ball milling*, dimana setelah grafit diproses *milling* 50 jam diperoleh nanokristal karbon yang didominasi oleh fasa *amorphous*. Struktur yang samapun ditemukan dalam sampel yang diproses *milling* sampai 150 jam, tetapi dengan waktu *milling* yang lebih lama ditemukan adanya bahan pengotor Fe. Pada penelitian ini digunakan metode yang berbeda dengan Y.Chen *et.al.*^[9] yaitu metode HEM. Metode ini merupakan teknik unik dengan menggunakan energi tumbukan antara bola-bola penghancur dan dinding *chamber* yang diputar dan digerakkan dengan cara tertentu. Metode ini dipilih karena dapat mereduksi bahan sampai orde nano (nano partikel) dalam waktu yang relatif singkat dalam kondisi atmosfer pada suhu ruang saat proses *milling*^[10]. Pada penelitian ini akan dipelajari perubahan yang terjadi pada struktur grafit setelah diproses *milling* dengan metode HEM pada berbagai variasi waktu *milling*. Dalam penelitian ini diharapkan terbentuknya karbon dengan struktur nano, ketidakteraturan struktur partikel karbon dan sampel yang berfasa

kristal, yang membedakan dengan sampel hasil *ball milling* yang dilakukan oleh Y. Chen *et.al.*^[8-9]. Penelitian ini merupakan kelanjutan dari penelitian sebelumnya, yang memberikan hasil kesimpulan bahwa proses *milling* dapat menghasilkan ukuran partikel serbuk grafit menjadi lebih kecil bahkan sampai ke ukuran skala nano^[11-12]. Untuk mengetahui terbentuknya nanostruktur karbon setelah proses *milling*, maka pada penelitian kali ini dilakukan analisis fasa dengan metoda XRD, ukuran partikel dengan metoda PSA dan topologi permukaan dengan metoda TEM, serta dilakukan analisis data XRD dengan menggunakan program *Origin* memakai pendekatan *Gaussian*. Diharapkan dari hasil penelitian ini dapat memberikan informasi bagi para peneliti ataupun pihak industri yang akan menggunakan nanostruktur karbon.

PROSEDUR PERCOBAAN

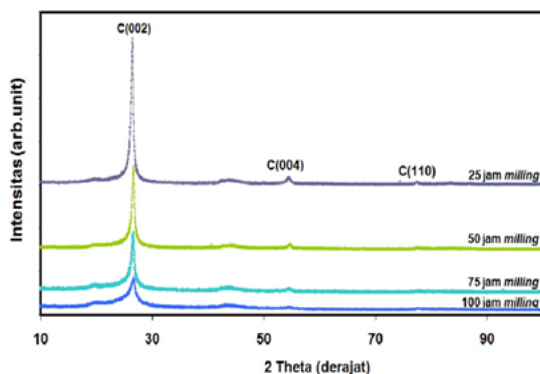
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah serbuk grafit (karbon, C) buatan *Merck*, yang memiliki tingkat puritas 99,5 % dengan ukuran 10 μm . Serbuk grafit ditimbang sebanyak 20 gram, kemudian diproses *milling* selama 25, 50, 75 dan 100 jam menggunakan *high energy milling* (HEM), merk *SPEX CertiPrep 8000M Mixer/Mill* yang terpasang di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN), PTBIN-BATAN. Perbandingan berat bola/berat sampel saat proses *milling* adalah sekitar 3 : 2. Untuk menghindari kerusakan pada alat *milling* akibat peningkatan suhu motor yang terlalu tinggi, maka untuk setiap siklus *milling* selama 90 menit, proses dihentikan sekitar 30 menit untuk tujuan pendinginan motor. Dalam proses *milling* ini, vial serta bola yang digunakan terbuat dari bahan *stainless steel*.

Serbuk grafit hasil proses *milling* ini masing-masing diidentifikasi dengan XRD merek Phillips APD 3520 yang terdapat di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN) – BATAN. Selanjutnya dilakukan

pengukuran ukuran partikel dengan alat PSA (*particle size analyzer*), Zeta Sizer Nano Series merek Malvern yang terdapat di Bidang Karakterisasi dan Analisis Nuklir (BKAN) – BATAN dan pengamatan topologi dengan metoda TEM, yang terdapat di FMIPA-UGM Yogyakarta. Dengan menggunakan data XRD kemudian dilakukan analisis memakai program *Origin*.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Serbuk grafit dalam jumlah yang sama (20 gram) telah diproses *milling* menggunakan teknik HEM temperatur ruang selama 25 sampai 100 jam. Hasil identifikasi serbuk grafit dengan difraksi sinar-x setelah diproses *milling* selama 25 jam sampai 100 jam, diperlihatkan pada Gambar 1. Pada gambar tersebut terlihat bahwa intensitas puncak difraksi yang muncul hanya puncak difraksi untuk atom karbon yaitu C(002), C(004) dan C(110), dan tidak muncul fasa-fasa yang lain atau fasa baru. Hal ini menunjukkan bahwa struktur grafit masih didominasi oleh fasa heksagonal^[13]. Teridentifikasinya bentuk *asymmetric* puncak (002) kemungkinan disebabkan karena keberadaan dari fasa karbon amorf. Fasa amorf yang dominan seperti yang terlihat pada pola difraksi sinar-x ini ditemukan dengan jelas sekali pada sampel serbuk grafit yang telah diproses *milling* di atas 50 jam.



Gambar 1. Pola XRD serbuk grafit hasil *milling* dengan variasi waktu antara 25 jam – 100 jam

Pada Gambar 1 juga terlihat bahwa semakin lama serbuk grafit diproses *milling* maka intensitas puncak difraksi semakin berkurang, dan sudut difraksi semakin bergeser ke kanan. Dari hasil analisis data XRD dengan program *Origin* dengan pendekatan *Gaussian Fitting Analysis* terhadap grafit hasil *milling* sehingga dapat diketahui sudut difraksi (2θ) dan nilai lebar setengah puncak difraksi (FWHM) yang ditunjukkan dengan nilai β untuk masing-masing fasa karbon. Data hasil analisis ini diperlihatkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil analisis data XRD grafit hasil *milling* dengan program Origin

Waktu Milling	hkl	2θ	FWHM (β)	FWHM (radial)
25 jam	C(002)	26,1	0,21	341,143
	C(004)	54,14	0,33	169,278
	C(110)	76,85	0,47	123,944
50 jam	C(002)	26,19	0,31	339,998
	C(004)	54,24	0,41	168,988
	C(110)	77,03	0,51	123,737
75 jam	C(002)	26,22	0,43	339,579
	C(004)	54,5	0,51	168,225
	C(110)	77,16	0,61	123,519
100 jam	C(002)	26,45	0,48	336,817
	C(004)	54,8	0,56	167,380
	C(110)	77,3	0,64	123,335

Data-data dari Tabel 1 ini dimasukkan ke dalam rumus persamaan (1) untuk menghitung nilai regangan kisi (*strains*, η) dan ukuran kristalit (D)^[14].

$$\beta \cos \theta / \lambda = 0,94 / D + 2\eta \sin \theta / \lambda \dots\dots\dots (1)$$

Keterangan :

β = lebar setengah puncak difraksi pada FWHM (radian)

θ = sudut *Bragg* (derajat)

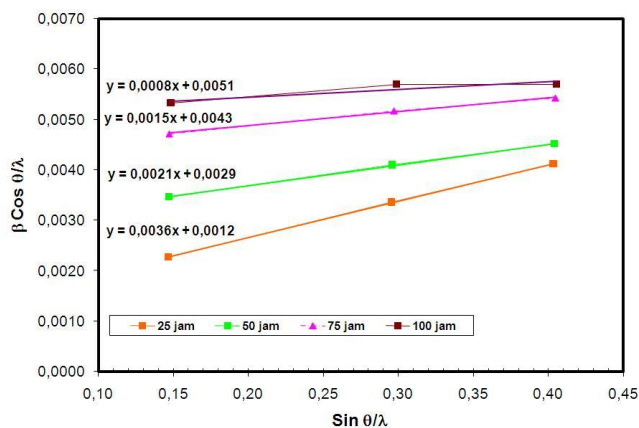
λ = panjang gelombang sinar-X = 1,5406 Å

D = ukuran kristalit (*crystallite size*)

η = regangan kisi (*strain*)

Dengan menggunakan persamaan (1), dibuat kurva antara $\beta \cos \theta / \lambda$ terhadap $\sin \theta / \lambda$. Dari kemiringan kurva linier yang

diperoleh untuk masing-masing waktu proses *milling* maka dapat dihitung regangan kisi (*strains*, η) dan ukuran kristalit (*D*). Kurva linier tersebut ditunjukkan pada Gambar 2, sedangkan Hasil perhitungannya ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 2. Kurva antara $\beta \cos \theta/\lambda$ terhadap $\sin \theta/\lambda$ serbuk grafit hasil *milling*

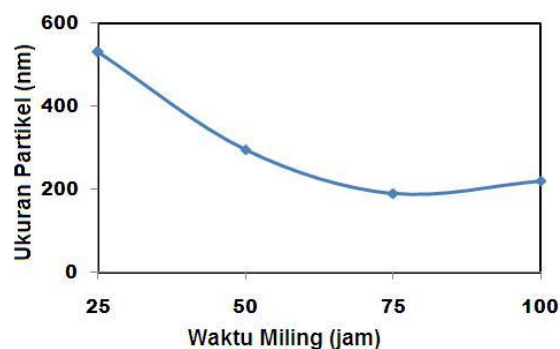
Tabel 2. Data analisis regangan kisi (η) dan ukuran kristalit (*D*) serbuk grafit hasil *milling*

Waktu Milling	Hkl	2θ	β $\sigma\chi$ θ/λ	\sin θ/λ	η	<i>D</i> (nm)
25 jam	C(002)	26,1	0,003	0,147	0,004	73,592
	C(004)	54,14	0,0039	0,295		
	C(110)	76,85	0,0045	0,403		
50 jam	C(002)	26,19	0,0039	0,147	0,0021	31,348
	C(004)	54,24	0,0044	0,296		
	C(110)	77,03	0,0047	0,404		
75 jam	C(002)	26,22	0,0042	0,147	0,0015	21,12
	C(004)	54,5	0,0047	0,297		
	C(110)	77,16	0,005	0,405		
100 jam	C(002)	26,45	0,0051	0,148	0,0008	17,482
	C(004)	54,8	0,0053	0,299		
	C(110)	77,3	0,0054	0,405		

Berdasarkan hasil perhitungan ini (lihat nilai *D* pada Tabel 2) diperoleh suatu fenomena bahwa bahwa semakin lama serbuk grafit diproses *milling* dengan teknik HEM maka ukuran kristalit dalam serbuk grafit semakin kecil. Selain itu,

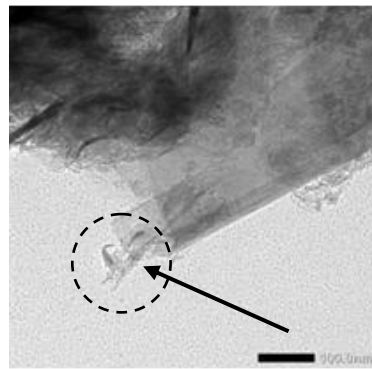
nilai regangan kisi (η) juga menjadi semakin kecil seiring dengan bertambahnya waktu *milling*. Hal ini membuktikan bahwa proses *milling* yang dilakukan terhadap serbuk grafit dapat menimbulkan penghancuran butir-butiran serbuk grafit tersebut akibat terjadinya tumbukan antara serbuk grafit dengan bola-bola *milling*.

Untuk mengetahui lebih jelas penghancuran serbuk grafit selama proses *milling*, maka dilakukan pengukuran partikel grafit dengan alat ukur PSA. Hasil pengukuran dengan PSA menunjukkan bahwa ukuran partikel serbuk grafit menjadi semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Ukuran partikel paling kecil diperoleh pada saat waktu *milling* 75 jam dengan ukuran sekitar 190 nm. Sedangkan pada waktu *milling* 100 jam, ukuran partikel grafit menjadi lebih besar yaitu sekitar 220 nm. Hal ini disebabkan terjadinya aglomerasi antar partikel karbon ketika proses *milling* naik mencapai 100 jam. Perubahan ukuran partikel karbon terhadap waktu *milling* ditunjukkan pada Gambar 3.

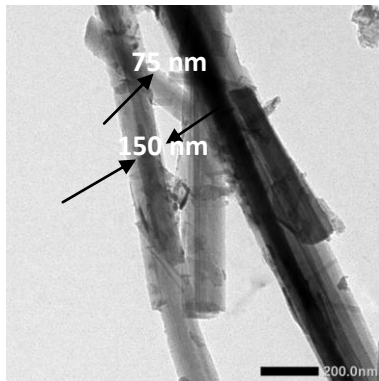


Gambar 3. Kurva ukuran partikel terhadap waktu *milling*

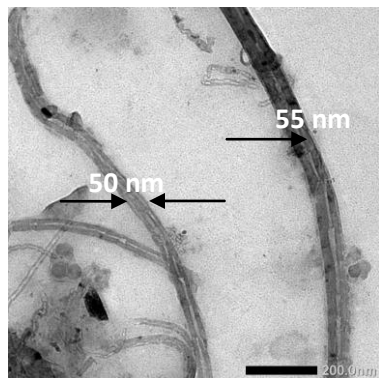
Untuk mengetahui lebih rinci perubahan struktur grafit akibat proses *milling* dengan teknik HEM ini, maka selanjutnya dilakukan analisis dengan metoda TEM. Hasil analisis dengan TEM ditunjukkan pada Gambar 4.



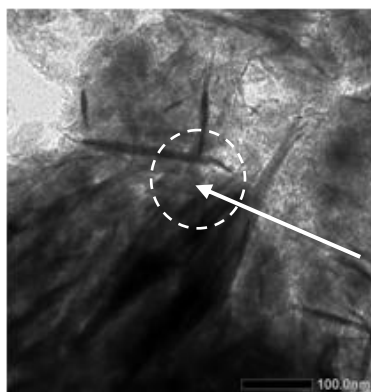
a. 25 jam *milling*



b. 50 jam *milling*



c. 75 jam *milling*



d. 100 jam *milling*

Gambar 4. Karakterisasi TEM nanostruktur karbon dari grafit hasil *milling* 25 – 100 jam

Pada Gambar 4 terlihat bahwa seluruh serbuk hasil *milling* telah didapatkan serat-serat pipih panjang berukuran diameter 10-75 nm dan panjang 50-200 nm, dimana kuantitas serat ini semakin banyak dengan semakin lama proses *milling* dilakukan terhadap bahan grafit. Selain itu, dari karakterisasi TEM ini juga terlihat dengan jelas bahwa ukuran partikel karbon, yaitu bagian yang berbentuk segi empat berwarna hitam keabu-abuan, telah mencapai ukuran skala nano dari yang awalnya berukuran 10 μm . Artinya proses *milling* telah berhasil digunakan untuk mendapatkan nanostruktur karbon yang merupakan salah satu sasaran dari penelitian ini. Untuk proses *milling* selama 50 jam terlihat adanya struktur karbon dalam bentuk tabung. Artinya proses *milling* selama 50 jam berhasil membentuk karbon nanotube dengan ukuran antara 75 nm – 150 nm. Dengan bertambahnya waktu *milling* (sampai 75 jam), struktur karbon nanotube terlihat semakin jelas dengan ukuran yang semakin kecil yaitu sekitar 50 nm. Tetapi dengan penambahan waktu *milling* sampai 100 jam terbentuk gumpalan (aglomerasi), sehingga struktur karbon nanotube saling bertumpuk satu sama lainnya sehingga menjadi tidak jelas. Dari pengamatan TEM diperjelas pula bahwa semakin lama proses *milling* dilakukan, penghancuran terhadap serbuk grafit semakin berjalan, yang ditandai dengan semakin banyak serat pipih panjang dan semakin berkumpulnya partikel-partikel berukuran nano dikarenakan grafit memiliki sifat elastisitas (*ductility*) dan efek pelumasan sendiri (*self-lubricating effect*) sehingga serbuk grafit tersebut mampu dihancurkan dan dileburkan sampai halus ke ukuran skala nano dengan teknik HEM.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan ini, maka dapat disimpulkan bahwa proses *milling* dengan teknik HEM terhadap serbuk grafit dapat menimbulkan

penghancuran butiran-butiran serbuk grafit tersebut akibat tumbukan antara serbuk grafit dengan bola-bola *milling*. Berdasarkan hasil analisa data XRD menunjukkan bahwa proses *milling* dengan teknik HEM dapat menghasilkan grafit dengan ukuran kristalit yang lebih kecil, dan ukuran kristalit ini semakin kecil seiring dengan peningkatan waktu *milling*. Hasil analisa dengan PSA menunjukkan bahwa ukuran partikel karbon semakin kecil seiring dengan bertambahnya waktu *milling* (sampai 75 jam), yaitu antara 550 nm – 190 nm, sedangkan untuk proses *milling* selama 100 jam terbentuk gumpalan (aglomerasi), sehingga ukuran partikel karbon menjadi lebih besar (yaitu sekitar 220 nm). Hasil analisa dengan TEM menunjukkan adanya serat-serat pipih panjang berukuran diameter antara 10-75 nm dan panjang 20-200 nm, dan kuantitas serat ini semakin banyak seiring dengan bertambahnya waktu *milling* dilakukan terhadap bahan grafit. Hal ini berarti bahwa proses *milling* telah berhasil dilakukan untuk mendapatkan nanostruktur karbon.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih yang tak terhingga ditujukan kepada Ibu Tria Madesa yang telah membantu dalam preparasi sampel, kepada Bapak Yosef Sarwanto yang telah membantu melakukan karakterisasi dengan metoda XRD, kepada Ibu Grace yang telah membantu melakukan pengukuran dengan PSA dan kepada Ibu Indriana Kartini dari jurusan Kimia, FMIPA-UGM, Yogyakarta yang telah membantu melakukan analisis dengan metode TEM. Penelitian ini dibiayai dari dana DIPA tahun 2010.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kroto H. W., et. al., 1985. „C-60 - Buckminsterfullerene." *Nature*, 318, p. 162-163.
- [2] J. M. Song, et.al., 2004. „Comparison of the Effects of

Sample Preparation Temperature, Milling Time and Carbon Content on soft Ferrite, Hard Ferrite, alnico Magnet EM Wave Absorbers”, *Journal of Korean Physical Society*, Vol. 45 (4), p. 1040-1044.

- [3] Iijima S. 1991. „Helical Microtubules of graphitic carbon”, *Nature*, 354, p. 56 – 58.
- [4] Peter J. F. Harris., 2004. „Carbon Nanotube Composites”, *International Materials Review*, 49 (1), p. 31-43.
- [5] A. Calka, D. Wexler, *Mechanical Milling Assisted by Electrical Discharge*, (<http://www.nature.com/nature/journal/V419/n6309/full/nature00985.htm>, diakses 4 Juli 2010)
- [6] A M Bondar and I Iordache. 2006. „Carbon/Ceramic Composites Designed for Electrical Application”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 8 (2), p. 631-637.
- [7] S. Cui, et al., “X-Ray Diffraction Studies on Preparation of Carbon Notubes”, (acs.omnibooksonline.com/data/papers/1999_82.pdf., diakses 7 Februari 2011)
- [8] Y. Chen, J. F. Gerald et al. 1999. „Nonoporous Carbon Produced by Ball Milling”, *Appl. Phys. Lett.*, 74, p. 2782 -2784.
- [9] Y. Chen, J. F. Gerald, et al. 1999. „Investigation Nanoporous Carbon Powder Produced by High Energy Ball Milling and Formation of Carbon Nanotube During Subsequent Annealing”, *Materials Science Forum*, 312-314 , p. 375-380.
- [10] Patrice Guay, Bary L S, Alain R. 2004. „On the Control of Carbon Nanostructures for Hydrogen Storage Applications”, *Carbon*, 42, p. 2187-2193.

- [11] Yunasfi, Salim Mustofa. 2009. „Efek Perlakuan Mekanik terhadap Sifat Elektrik Bahan Grafit”, *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 10, p. 194–198.
- [12] Salim Mustofa, Yunasfi. 2009. „Pembuatan Karbon berstruktur Nano dengan Metode *High Energy Milling*” *Jurnal Sains Materi Indonesia*, 10, p. 288–291.
- [13] T. W. Ebbesen. 1994. „Carbon Nanotubes”, *Annu. Rev. Matter. Sci.*, 24, p. 35.
- [14] H. P. Klug and L. E. Alexander. 1954. „*X-Ray Diffraction Procedures*”, John Wiley & Son, New York, pp. 755 – 786.

RIWAYAT PENULIS

Yunasfi, lahir di Padang, 4 Juni 1962, setelah menamatkan Strata-1 (S-1) Kimia FMIPA-UNAND, Padang, Sumatera Barat kemudian mengikuti dan menyelesaikan Strata-2 (S-2) Grad. School of Eng., Dept. of Materials Design Engineering, Kanazawa Institute Of Technology, Japan. Saat ini bekerja sebagai Peneliti di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir BATAN, Puspiptek Serpong BANTEN.

PELINDIAN REDUKTIF BIJIH MANGAN NUSA TENGGARA TIMUR DENGAN MENGGUNAKAN MOLASES DALAM SUASANA ASAM

Slamet Sumardi^{1,2)}, Mohammad Zaki Mubarak³⁾, Nuryadi Saleh⁴⁾, F. Firdiyono⁵⁾

¹⁾UPT. Balai Pengolahan Mineral Lampung-LIPI, ²⁾Program Studi rekayasa pertambangan, ITB, ³⁾Jurusan Metalurgi ITB, ⁴⁾Teknologi Mineral dan batubara, ⁵⁾Pusat Penelitian Metalurgi LIPI

E – mail : slumuth@yahoo.com

Masuk tanggal : 09-10-2012, revisi tanggal : 05-11-2012, diterima untuk diterbitkan tanggal : 19-11-2012

Intisari

PELINDIAN REDUKTIF BIJIH MANGAN NUSA TENGGARA TIMUR DENGAN MENGGUNAKAN MOLASES DALAM SUASANA ASAM. Mangan merupakan logam keempat yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari selain besi, aluminium dan tembaga. Penggunaan lain dari mangan adalah sebagai bahan kimia, desinfektan dan oksidator. Dalam penelitian ini telah dilakukan pengambilan logam mangan dari bijih mangan daerah Kupang Nusa Tenggara Timur dengan metode pelindian reduktif dalam suasana asam sulfat. Agen pereduksi yang digunakan berupa limbah pabrik gula tebu yang dinamakan molases. Tujuan penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh konsentrasi asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid terhadap persen ekstraksi mangan dan persen ekstraksi keterlarutan besi. Penelitian diawali dengan preparasi bijih mangan yaitu dengan cara mereduksi ukuran hingga mesh 140 dan dilakukan analisa komposisi kandungan logam sampel bijih dengan menggunakan XRF (x-ray fluorescence). Sejumlah sampel bijih mangan dimasukkan ke dalam reaktor pelindian yang telah berisi asam sulfat dan molases. Variasi percobaan yang digunakan dalam penelitian ini adalah konsentrasi reagen pelindi yaitu asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid yang digunakan. Pelindian yang bersifat reduktif ini dilakukan selama 6 jam dengan kecepatan pengadukan dibuat tetap yaitu 200 rpm. Persen ekstraksi mangan tertinggi untuk percobaan pelindian reduktif bijih mangan dengan molases sebagai agen pereduksi dalam suasana asam sulfat sebesar 95,33%. Hasil ini dicapai pada konsentrasi asam sulfat 6%, suhu pelindian 70 °C, persen solid 10%, molases yang digunakan 100g/L, kecepatan pengadukan 200 rpm dan waktu pelindian 6 jam.

Kata kunci : Pelindian reduktif, Molases, Ekstraksi

Abstract

REDUCTIVE LEACHING OF MANGANESE ORE FROM EAST NUSA TENGGARA WITH MOLASSES IN SULFURIC ACID SOLUTION. Manganese is the fourth most used metal in daily lives besides iron, aluminium and copper. Other usage of manganese is for chemical raw material disinfectant and chemical oxidizing. This experiment was done in Kupang, East Nusa Tenggara to extract manganese from manganese ores by reductive leaching in sulfuric acid conditions. Molasses as waste from sugarcane factory is used as reductor. The purpose of this experiment is to measure the impact of sulfuric acid concentration, leaching temperature and solid percentage on percentage of manganese extraction and percentage of iron solubility extraction. This experiment is preparing manganese ores by reducing into 140 mesh and analyze ores compositions using XRF. Some amounts of manganese ores are inserting into leaching reactor which contains sulfuric acid and molasses. Variables in this experiment are leaching concentration (sulfuric acid), leaching temperature and solid percentage. This leaching is reductive in 6 hours with constant speed 200 rpm. Leaching solution is filtered to separate filtrate with from obtained residue. Filtrate is analyzed using AAS to measure manganese and iron content. Meanwhile residue is dried and weighed. We conclude that manganese extraction on manganese ores from Kupang, NTT can be carried by reductive leaching using molasses as reductive agent on sulfuric acid media. The highest manganese extraction for this experiment is 95, 33 % which can be achieved by using 6% sulfuric acid, 70 °C temperature, 10 % solid, 100 g/L molasses, 200 rpm mixing speed and 6 hours of leaching

Keywords : Reductive leaching, Molasses, Extraction

PENDAHULUAN

Mangan merupakan logam yang sering digunakan dalam kehidupan sehari-hari selain besi, aluminium dan tembaga. Hampir 90% mangan yang ada di dunia ini dipergunakan untuk industri besi dan baja. Mangan digunakan dalam produksi *mild steel*, *high carbon ferromanganese* dan *silicomanganese*^[1-2]. Selain itu penggunaannya untuk produksi baja karbon, medium carbon ferromangan atau electrolytic manganese dioxide. Fungsi logam mangan ini jika dipadukan dengan baja maka baja akan memiliki keuletan sehingga tidak mudah patah. Selain untuk kepentingan metalurgi, mangan juga digunakan untuk produksi senyawa kimia seperti KMnO_4 yang digunakan untuk desinfektan, MnSO_4 untuk pakan ternak dan manganese dioxide yang digunakan sebagai komponen baterai kering yang berfungsi untuk depolarisator.^[3]

Menurut data International Manganese Institute produksi mangan paduan mencapai 17,7 juta metric ton pada tahun 2011, dan hampir 67%- nya atau sekitar 6,6 juta metric ton di produksi oleh negara Cina. Negara-negara yang memproduksi bijih mangan adalah Cina yang merupakan negara terbesar penghasil mangan sekitar 2,7 juta metric ton atau sekitar 24 % diikuti oleh Afrika selatan dan Australia sekitar 17% (1,9 juta metric ton), Brazil sekitar 9 % sebesar 1,9 juta metric ton, Gabon (956 ribu mt), India (845 ribu mt), Kazakhstan (377 ribu mt) dan negara lain termasuk Indonesia sekitar 13% atau 1,4 juta metric ton^[2]. Sedangkan untuk di Indonesia bijih mangan dalam bentuk pirolusit ini terdapat di daerah Nusa Tenggara Timur, Jawa dan tersebar di daerah Sumatra.

Dengan adanya Peraturan Pemerintah Nomor 7 tahun 2012 mengenai aturan pelarangan menjual bahan tambang secara mentah ke luar negeri mengisyaratkan kita untuk melakukan proses pengolahan menjadi barang setengah jadi atau produk akhir sehingga bahan tambang tersebut memiliki nilai tambah. Bijih logam

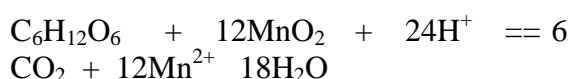
berharga yang dilarang penjualannya keluar negeri ada 14 jenis barang tambang termasuk di dalamnya adalah bijih mangan^[4]. Dengan hadirnya aturan tersebut diharapkan munculnya beberapa smelter-smelter baru atau pabrik pengolahan bahan galian menjadi konsentrat siap diolah menjadi logam murni yang siap dipasarkan. Peraturan yang bersifat *multiplayer effect* ini nantinya akan menguntungkan bangsa kita sendiri mulai penyerapan tenaga kerja lokal dan meningkatkan kesejahteraan bangsa.

Pengolahan bijih mangan dibagi menjadi dua bagian yaitu secara pirometalurgi dan hidrometalurgi. Bijih mangan dengan kadar di atas 40% atau biasa disebut dengan *metallurgical grade* diolah secara pirometalurgi menjadi logam ferromangan^[5]. Sedangkan bijih mangan dengan kadar di bawah 40% digunakan untuk produksi senyawa kimia seperti kalium permanganat, MnO_2 dan lain-lain. Bijih mangan jenis mineral pirolusit ini dapat dilakukan pelarutan selektif dalam suasana asam. Pelindian mangan ini bersifat reduktif, dalam pelaksanaannya dibutuhkan senyawa tertentu untuk menurunkan bilangan oksidasi Mn dari Mn(IV) menjadi Mn(II) sehingga dapat dilarutkan dengan menggunakan senyawa asam^[6].

Studi yang dilakukan oleh Das dan kawan-kawan^[7] menunjukkan terjadinya reaksi antara MnO_2 di dalam bijih mangan kadar rendah dengan ferro sulfat. Mangan yang dapat diambil dari bijihnya ini lebih dari 90% dengan kondisi operasi meliputi temperatur diatur pada suhu 90 °C dan dengan sejumlah ferro sulfat sesuai hitungan stoikiometri dan perbandingan solid: liquid 1:10. Dalam kondisi ini *slurry* yang dihasilkan menjadi susah disaring karena berbentuk gelatin. Pelindian reduktif dari bijih mangan dari dasar laut dan bijih mangan kadar rendah dengan aqueous SO_2 atau garam sulfit sudah mulai banyak dipublikasikan. Bahan reduktor yang sering digunakan sebagai pengawet

makanan ini cukup efektif untuk bijih mangan kadar tinggi. Aqueous SO₂ sudah dilaporkan dalam perkolasi maupun agitasi leaching. Dalam proses ini SO₂ dioksidasi menjadi SO₄²⁻ dengan S₂O₆²⁻ sebagai produk samping tergantung kondisi seperti pH larutan, temperatur dan potensial redoksnya. Rata-rata ekstraksi mangan yang dihasilkan pada penelitian itu di atas 90%^[8].

Selain itu Glukosa juga digunakan sebagai agen pereduksi dalam melindi bijih mangan kadar rendah^[9]. Dalam penelitian ini dipelajari pengaruh konsentrasi asam sulfat, suhu pelindian dan persen solid terhadap persen ekstraksi mangan dan juga keterlarutan logam lain yaitu besi. Reaksi yang terjadi antara glukosa dengan MnO₂ dapat dituliskan melalui persamaan berikut:



Beberapa alasan penggunaan molases dalam percobaan ini adalah molases merupakan limbah pabrik gula yang keberadaannya cukup melimpah dan harganya murah. Sedangkan kadar glukosa dalam penelitian ini sekitar 24%.

PROSEDUR PERCOBAAN

Bahan baku yang digunakan dalam penelitian ini adalah bijih mangan yang diambil dari daerah Kupang, Nusa Tenggara Timur dengan komposisi kandungan logamnya disajikan pada Tabel 1.

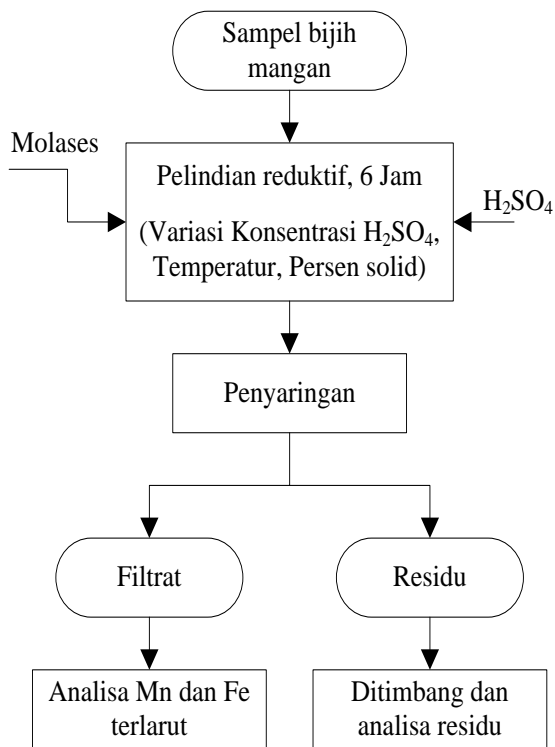
Tabel 1. Hasil analisa XRF bijih mangan yang diambil dari Kupang, Nusa Tenggara Timur

Senyawa	Jumlah (% berat)	Unsur	Jumlah (% berat)
MnO ₂	71,90	Mn	45,44
SiO ₂	19,71	Si	9,21
Al ₂ O ₃	0,73	Al	0,39

Fe ₂ O ₃	1,04	Fe	0,73
TiO ₂	0,26	Ti	0,22
K ₂ O	0,10	K	0,08
CaO	1,71	Ca	1,22
MgO	1,03	Mg	0,62
Na ₂ O	0,20	Na	0,15
P ₂ O ₅	0,14	P	0,06
SO ₃	0,35	S	0,140

Diagram Alir percobaan

Percobaan pelindian reduktif dengan menggunakan molases sebagai agen pereduksi dalam asam sulfat ini diawali dengan melakukan preparasi terhadap sampel yang akan digunakan. Preparasi ini dengan mereduksi ukuran hingga -140 mesh. Sampel digerus dengan menggunakan mini *jaw crusher* hingga ukuran 10 mesh, dilanjutkan dengan menuangkan sampel kedalam *roll mill* hingga ukuran lolos 10 mesh, sedangkan sampel yang tertampung dalam mesh 10 dikembalikan ke dalam *roll mill*. Sampel kemudian disampling dengan menggunakan metode *quartening* dan *splitting* sampai berat yang diinginkan, kemudian sampel tersebut digerus halus hingga -140 mesh. Tabel 1 menunjukkan hasil analisis XRF (*X-ray fluorescence*) untuk bijih mangan yang akan digunakan dalam penelitian ini. Diagram alir percobaan ini disajikan pada Gambar 1. Pelindian dilakukan selama 6 jam dengan beberapa variasi percobaan diantaranya konsentrasi H₂SO₄, temperatur pelindian dan persen solid. Larutan pelindian yang kaya akan logam mangan kemudian dilakukan penyaringan. Filtrat yang diperoleh dianalisa kadar Mn dan Fe dengan menggunakan AAS (*atomic absorption spectrometry*) sedangkan residu atau senyawa yang tidak larut dikeringkan dan ditimbang serta dilakukan analisa SEM (*scanning electron microscope*).



Gambar 1. Diagram alir percobaan pelindian bijih mangan Kupang menggunakan molases dalam suasana asam

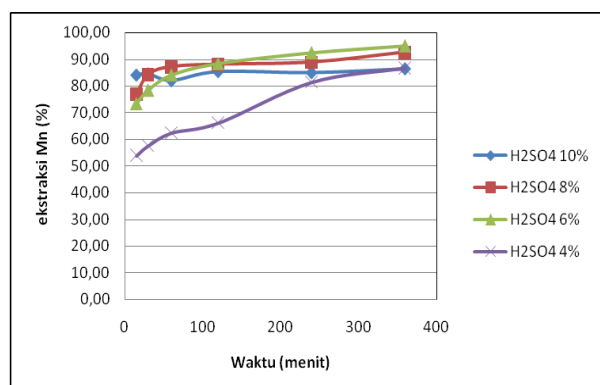
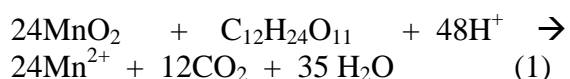
HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Konsentrasi Asam Sulfat

Konsentrasi merupakan salah satu faktor penentu cepat atau lambatnya suatu reaksi pelindian bijih mangan. Pada umumnya semakin tinggi konsentrasi maka laju reaksi menjadi semakin cepat. Hal serupa terjadi pada pelindian bijih mangan dengan molases sebagai agen pereduksinya. Hasil percobaan pelindian dengan variasi konsentrasi asam sulfat ditunjukkan pada Gambar 2. Pada periode awal pelindian (0-120 menit), dengan konsentrasi asam sulfat 6%, 8% dan 10% dihasilkan persen ekstraksi mangan yang hampir sama yaitu sekitar 80%. Pada konsentrasi asam sulfat 4% dalam selang waktu yang sama mangan yang dapat diekstraksi hanya sekitar 50%. Dari hasil percobaan yang disajikan pada Gambar 2 menunjukkan bahwa pada konsentrasi asam sulfat 4% diperlukan waktu yang

lebih lama untuk mendapatkan Mn hingga 80%. Persen ekstraksi Mn paling tinggi diperoleh pada konsentrasi asam sulfat 6% sesudah 360 menit yaitu 94,88%. Peningkatan konsentrasi asam sulfat 8% dan 10% justru menurunkan persen ekstraksi Mn masing-masing menjadi 92,6% dan 86,43%. Hal ini mungkin disebabkan karena viskositas larutan yang semakin meningkat dengan peningkatan konsentrasi asam sulfat sehingga menyebabkan laju perpindahan ion H^+ semakin berkurang.

Molases memberikan persen ekstraksi Mn yang lebih tinggi dibandingkan persen ekstraksi Mn dari percobaan pelindian dengan menggunakan reduktor asam oksalat. Hal ini terjadi karena pada molases selain glukosa, terkandung juga fruktosa yang memiliki kemampuan yang sama seperti glukosa sehingga terdapat dua reduktor yang bekerja yaitu glukosa dan fruktosa. Tipikal komposisi molases disajikan pada Tabel 2. Fruktosa ini akan mereduksi Mn^{4+} menjadi Mn^{2+} sesuai persamaan reaksi berikut^[9]:



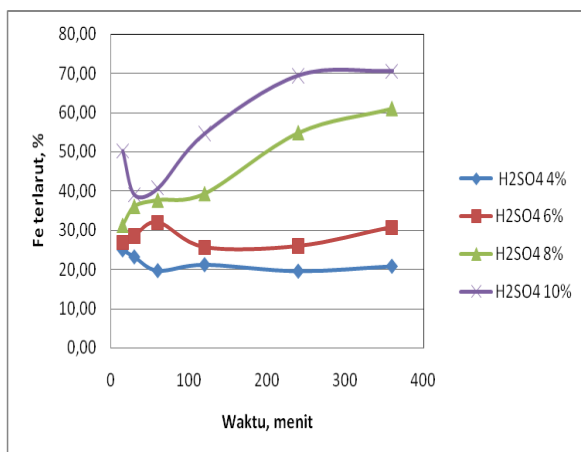
Gambar 2. Pengaruh konsentrasi asam sulfat pada pelindian bijih mangan Kupang terhadap persen ekstraksi Mn (Suhu 80 °C, 10% Solid)

Tabel 2. Tipikal komposisi molases^[10]

Komponen	Analisa	Kadar (%)
Air	Gravimetri	20
Sakarosa	Somoghi-nelson	32

Glukosa	Somoghi-nelson	14
fruktosa	Somoghi-nelson	16
Nitrogen	Kjedall	10
Senyawa Anorganik	Titrimetri	7,8

Berbeda dengan Mn, persen keterlarutan besi, persen keterlarutan paling tinggi didapatkan pada konsentrasi asam sulfat yaitu 10%. Pada kondisi ini, besi yang ikut terlarut sesudah 360 menit sebesar 70%. Hasil-hasil percobaan pengaruh variasi konsentrasi asam sulfat terhadap keterlarutan besi pada suhu 80 °C, molases yang digunakan 100 g/L^[9], dengan persen solid sebesar 10%. ditunjukkan pada Gambar 3.

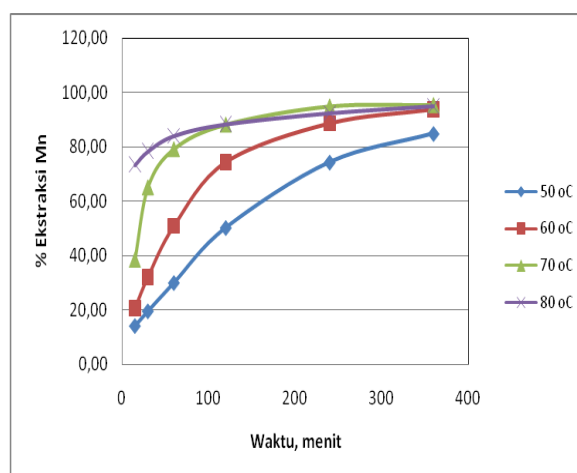


Gambar 3. Pengaruh konsentrasi asam sulfat pada pelindian bijih mangan Kupang terhadap persen keterlarutan besi

Pengaruh Suhu Pelindian

Persen ekstraksi Mn sebagai fungsi waktu pada percobaan pelindian bijih mangan Kupang dengan menggunakan molases dengan variasi suhu dapat dilihat pada Gambar 4. Hasil percobaan seperti terlihat pada Gambar 4 memperlihatkan bahwa peningkatan suhu dari 50 °C hingga 70 °C cenderung meningkatkan persen ekstraksi Mn. Pada suhu 50 °C persen ekstraksi Mn yang dihasilkan dalam waktu 36 menit adalah 84,82%, sementara ketika suhu dinaikkan hingga 70 °C persen ekstraksi Mn meningkat cukup signifikan

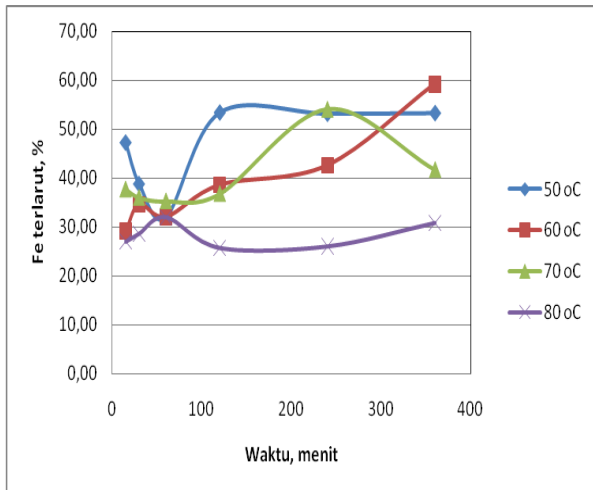
hingga 95,33%. Peningkatan suhu lebih lanjut hingga 80 °C sedikit menurunkan persen ekstraksi Mn yaitu menjadi 94,88%. Penurunan ini diperkirakan karena glukosa yang ada di dalam molases sudah mulai terdekomposisi sehingga mengurangi kemampuannya mereduksi Mn⁴⁺. Hasil-hasil percobaan dengan variasi suhu dengan menggunakan agen pereduksi molases, menunjukkan bahwa persen ekstraksi Mn yang paling tinggi dicapai pada suhu 70 °C, sehingga percobaan selanjutnya dengan variasi persen solid dilakukan pada suhu 70 °C.



Gambar 4. Persen ekstraksi Mn sebagai fungsi waktu dan suhu pada percobaan pelindian bijih mangan Kupang dengan reduktor molases

Hasil-hasil percobaan pengaruh suhu terhadap keterlarutan Fe dalam pelindian menggunakan molases ditunjukkan pada Gambar 5. Sebagaimana dapat dilihat pada Gambar 5, pada suhu 50 °C Fe yang ikut terlarut dalam larutan pelindi adalah 53,28%. Persen keterlarutan besi semakin meningkat saat suhu mulai dinaikkan mencapai 60 °C yaitu menjadi 59,30%. Namun ketika suhu dinaikkan menjadi 70 °C atau 80 °C besi yang terlarut kembali menurun. Penjelasan ini sama seperti yang terjadi pada perilaku ekstraksi mangan dalam larutan dengan reduktor molases sebagai fungsi suhu dimana pada suhu yang lebih tinggi kemungkinan terdekomposisinya glukosa menjadi lebih

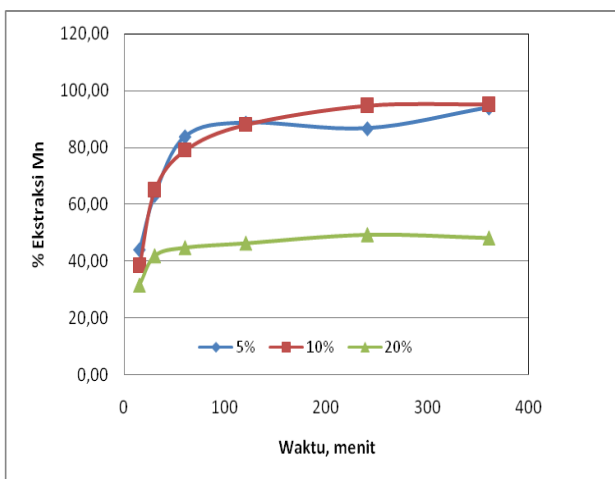
besar sehingga menyebabkan persen keterlarutan besi di dalam larutan menjadi semakin kecil.



Gambar 5. Pengaruh suhu pelindian bijih mangan Kupang terhadap persen keterlarutan Fe (H_2SO_4 6%, 10% Solid)

Pengaruh Persen Solid

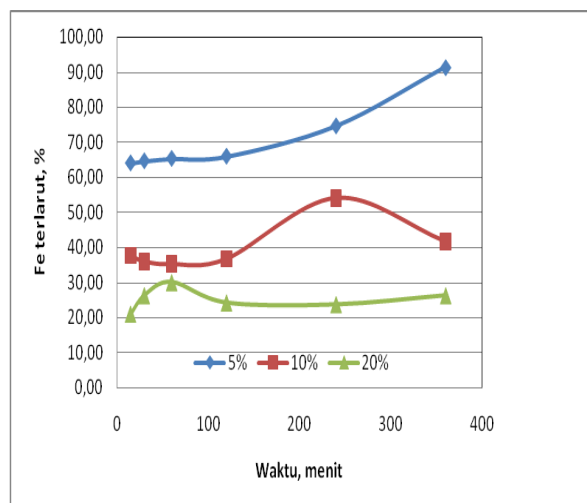
Hasil-hasil percobaan dengan reduktor molases menunjukkan bahwa persen solid berpengaruh signifikan pada persen ekstraksi mangan. Persen ekstraksi mangan yang terjadi sebagai fungsi waktu pada percobaan pelindian bijih mangan menggunakan molases sebagai agen pereduksinya dengan variasi persen solid disajikan pada Gambar 6.



Gambar 6. Persen ekstraksi Mn sebagai fungsi waktu pada percobaan pelindian bijih mangan Kupang dengan variasi persen solid

Dari hasil-hasil penelitian yang disajikan pada Gambar 6 di atas terlihat bahwa persen ekstraksi tertinggi dapat dicapai pada pelindian dengan persen solid 10 % yaitu sekitar 95,33 %. Ketika persen solid diturunkan menjadi 5% persen, ekstraksi mangan pada pelindian ini menurunkan persen ekstraksi logam Mn mencapai 94,06%, namun penurunan ini tidak signifikan. Ketika persen solid dinaikkan hingga 20% persen ekstraksi mangan menjadi turun sekitar 50 persennya mencapai angka 48,32%. Secara umum semakin kecil persen solid yang digunakan akan semakin meningkatkan persen ekstraksi suatu logam. Persen solid dalam pelindian ini akan menentukan kapasitas pelindian. Semakin tinggi persen solid maka kapasitas pelindian dalam satuan berat bijih kering tiap satuan waktu yang akan diolah menjadi semakin tinggi. Namun dengan semakin tingginya persen solid akan dibutuhkan juga reagen pelindi dan energi yang lebih banyak.

Keterlarutan besi pada pelindian bijih mangan menggunakan molases dengan variasi persen solid disajikan pada Gambar 7. kondisi percobaan dilakukan pada suhu 70 °C dengan konsentrasi asam sulfat 6% dan kecepatan pengadukan 200 rpm.



Gambar 7. Pengaruh persen solid pelindian bijih mangan Kupang terhadap persen keterlarutan Fe (H_2SO_4 6%, suhu 70 °C)

Sebagaimana yang telah disebutkan pada percobaan pelindian dengan variasi persen solid dengan molases sebagai agen pereduksinya, maka dalam percobaan ini pada menit-menit awal percobaan dengan variasi persen solid 5% diperoleh keterlarutan besi diatas 50% yaitu sekitar 64%. Besi hampir semua ikut terlarut pada menit terakhir sampel diambil yaitu pada menit ke-360 yang mencapai persen keterlarutan besi 91,35. Pada saat persen solid dinaikkan menjadi 10% dan 20% terjadi penurunan yang signifikan pada persen keterlarutan besi masing-masing 41,68% dan 26,31%.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil percobaan, analisa dan pembahasan yang telah dilakukan dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Ekstraksi mangan dari bijih mangan Kupang, NTT dapat dilakukan dengan pelindian reduktif menggunakan agen pereduksi molases dalam media asam sulfat.
2. Persen ekstraksi mangan tertinggi untuk percobaan pelindian reduktif bijih mangan dengan molases sebagai agen pereduksi dalam suasana asam sulfat sebesar 95,33%. Hasil ini dicapai pada konsentrasi asam sulfat 6%, suhu pelindian 70 °C, persen solid 10%, molases yang digunakan 100g/L, kecepatan pengadukan 200 rpm dan waktu pelindian 6 jam.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis menyampaikan terimakasih kepada Litbang Tekmira yang telah memberikan dukungan dana penelitian dan kepada Kemenristek yang telah memberikan kesempatan beasiswa untuk kuliah.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Svere,E, Olsen, Tangstad M. 2007. „*Production of Manganese Ferro Alloys*, Tapir Academic Press
- [2] [Http://www.manganese.org/production/php](http://www.manganese.org/production/php) diunduh pada tanggal 25 November 2012, pukul 14.00 WIB
- [3] Habasi, fathi, 1997, *Handbook Of Extractive Metallurgy*, Volume IV, Wiley-VCH, Canada.
- [4] Peraturan Menteri Energi Dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia Nomor 07 tahun 2012 tentang *Peningkatan Nilai Tambah Mineral melalui kegiatan Pengolahan Dan Pemurnian Mineral*.
- [5] Yucel Onauraip and Emir Ari M, 2001, *Carbothermic Smelting of Tavas Manganese Ore Turkey*, Vol.20, No 5-6
- [6] Zhang W, Cheng,C,Y. 2007. Manganese metallurgy review. Part I: „Leaching of Ores/Secondary materials and recovery of electrolytic/Chemical Dioxide”. *Hydrometallurgy*. : 89, pp 137-159.
- [7] Das,S,C., Sahoo P,K. 1982. „Extraction of Manganese from Low Grade Ores by Ferrous Sulfat Leaching”. *Hydrometallurgy*. : 8(I), pp. 35-47.
- [8] Petric, L.M. 1995. „Molecular Interpretation for SO₂ Dissolution Kinetics of Pyrolusite, Manganit and Hematite”. *Applied geochemistry*.:10(3), pp 253-267.
- [9] Pagnanelli, F, Furlani, G, valentini, P, Veglio F, Toro,L. 2004. „Leaching of Low Grade Manganese Ores Using Nitric Acid and Glucose: Optimization of the Opretaing Conditions”. *Hydrometallurgy*. :75, pp 157-167

- [10] Slamet Sumardi. 2013. *Proses Pelindian Bijih Mangan dengan Menggunakan Asam Oksalat dan Molases sebagai Agen Pereduksi dalam Media Asam dan Proses Sintesis Mangan Dioksida dengan Menggunakan Metode Hidrothermal*, Laporan Thesis, Jurusan Rekayasa Pertambangan, Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan, Institut Teknologi Bandung.

RIWAYAT PENULIS

Slamet Sumardi, lahir di Bantul, 26 April 1979. Menamatkan Strata-1 (S-1) Kimia UNY Jogjakarta. Saat ini bekerja sebagai Peneliti di UPT. Balai Pengolahan Mineral Lampung LIPI

Indeks Penulis

A

Abdul Rachman 263
Agung Imaduddin 165
Ahmad Royani 241
Akhmad Herman Yuwono 251
Andika Widya Pramono 181, 225
Anton Suryantoro 181

B

Bambang Suharno 251
Budi Priyono 225

C

Cahya Sutowo 225

D

Desy Dwi H 251

E

Eka Febriyanti 231
Elfi N 251
Eni Febriana 273

F

F. Firdiyono 251, 287
Frank Edwin 263

I

Ika Kartika 191

L

Latifa Hanum Lalasari 251

Lia Andriyah 251

M

Mashadi 175
Moch. Syaiful Anwar 225
Mohammad Zaki Mubarok 287

N

Nuryadi Saleh 287

P

Parikin 201
Pius Sebleku 263
Puguh Prasetyo 241

R

Ronald Nasoetion 213, 225
Rudi Subagja 241

S

S.Suminta 201
Setyo Purwanto 175
Shinta K.D 251
Slamet Sumardi 287
Solihin 273
Sri Harjanto 251

T

Tri Arini 273

Y

Yunasfi 279

Indeks

A

Al-5052 alloy 191
AlSi alloys 201
Analisa kerusakan 225, 226
Analysis of damage 225
Atap 225, 226, 227, 228, 229
Atmosfer industri 225

B

Boiler 231, 232, 239

C

Calcination 273, 274, 275, 276
Carbon nanostructures 175, 284
Coating 179, 213, 214, 216, 223, 263,
273, 277
Corrosion 213, 223, 225, 229, 230, 231,
239
Corrosive 213
Crack 213, 218, 219, 220, 221, 223,
231

D

Dapur induksi 263, 264, 271
Deposit 225, 226, 227, 228, 229, 239,
256, 273, 274
Deposits 225, 273
Difraksi sinar-X 175, 177, 201, 241,
243, 245, 246, 281
Dolomit 273
Dolomite 273, 274, 275, 276, 277

E

ECAP technique (equal channel angular
pressing) 191

Efek Meissner 181
Ekstraksi 287, 289, 290, 291, 292, 293
Electric and magnetic properties 165
Equiaxed sub-grain 191

F

Fatigue 211, 231, 238, 239
Fe₂O₃-TiO₂ 251, 253, 254, 255, 256,
257, 258, 259, 260
Fotokatalitik 251, 252, 253, 255, 257,
258, 259, 260

G

Galvanic corrosion 225
Ginzburg – Landau equation 181
Grafit 171, 176, 279, 280, 281, 282,
283, 284, 285
Graphite 279

H

High Energy Milling (HEM) 279, 280,
281
Humidity test 213, 217, 221, 223

I

Ilmenite 241, 248, 249, 251, 260
Induction furnace 163
Industrial atmospheric 225

K

Kalsinasi 253, 255, 256, 273
Karbon nanostruktur 175, 279
Ketel uap 231, 232, 234, 239

Korosi 213, 214, 215, 220, 221, 222, 223, 225, 226, 228, 229, 231, 231, 233, 235, 236, 238, 239
Korosi galvanik 225, 228, 229
Korosif 213, 214, 215, 233, 239
Kristal tunggal 165, 166, 172, 173

L

$\text{La}_{2-2x}\text{Sr}_{1+2x}\text{Mn}_2\text{O}_7$ 165, 172, 173
Lapis lindung 213, 214, 215, 217, 220, 221, 222, 223
Leachate TPA Cilowong 251
Lelah 231, 238, 239
Lindi TPA Cilowong 251, 253
Lingkungan laut 213, 214
LSMO 327 $x=0.40$ 165

M

Magnesium oksida 273
Magnesium oxide 273, 276, 277
Magnetic properties 165, 175
Magnetoresistance 165, 166, 167, 168, 169, 172, 173, 176, 177, 179
Marine 213, 214
Meissner effect 181, 182, 186, 187
Metal smelting 263
Molases 287, 288, 289, 290, 291, 292, 293
MWNT 175, 176, 17, 179

N

Nanostructured carbon 279
Nanostruktur karbon 279, 280, 283, 284
NaOH 241, 242, 243, 245, 246, 248
Natrium Ferit 241, 242, 245, 246, 247, 248
Natrium Titanat 241, 242, 245, 246, 247, 248

P

Paduan Al-5052 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199, 200

Paduan AlSi 201, 202, 203, 205, 207, 208, 209, 210, 211
Peleburan logam 263, 264
Pelindian reduktif 287, 288, 289, 293
Pemanggangan 241, 242, 243, 245, 246, 247, 248
Pengujian 191, 192, 194, 197, 213, 217, 218, 219, 220, 221, 222, 223, 226, 229, 232, 233, 234, 237, 238, 267, 268, 269, 270, 271
Persamaan Ginzburg – Landau 181
Photocatalytic 251, 260, 261
Pinning 181, 183, 188
Pipa ekspand 231, 233, 234, 237, 238, 239
Polyurethane 213, 214, 215, 216, 217, 222, 223
Presipitat 191, 194, 198, 200, 201
Presipitate 191
Pressure die 201, 201
Proses aniling 191, 192, 193, 194, 198, 199
Proses deformasi plastis sangat tinggi 191, 192, 193, 195

R

Ramming mix silica 263, 267, 268, 271
Reductive leaching 287
Residual stresses 201, 211
Retak 193, 194, 214, 220, 231, 232, 233, 234, 235, 236, 237, 238, 239, 270
Roasting 241, 249
Roof 225

S

Salt spray test 213, 217, 218, 219, 220, 223
Severe plastic deformation 191
Sifat listrik dan magnet 165, 166, 172, 173
Sifat magnetik 175, 176, 177, 178
Single crystal 165, 172
Sodium ferrite 241
Sodium titanate 241
Sub-butir equiakstial 191

Superconductivity 181, 182, 183, 184,
185, 186, 187, 188
Superkonduktifitas 181
Superkonduktor tipe II 181

T

Tegangan sisa 193, 201, 202, 203, 204,
205, 209, 210, 211
Tekanan perah 201, 202, 206, 207,
208, 209, 210
Teknik ECAP (equal channel angular
pressing) 191
Testing 214, 230, 231, 265
TiO₂ P-25 degussa 251
Tube expand 231
Type II superconductor 181, 182, 187

U

Ultra fine grain 273, 274
UV test 213, 217, 219, 221, 222, 223

X

X-ray diffraction 175, 201, 211, 241,
254, 274, 284, 285

Z

Zincoating 225, 228



LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA PUSAT PENELITIAN METALURGI

Kawasan PUSPIPTEK Serpong 15314, Tlp.021-7560911 Fax. 021-7560553

PANDUAN BAGI PENULIS

1. Penulis yang berminat menyumbangkan hasil karyanya untuk dimuat di dalam majalah Metalurgi, diharuskan mengirim naskah asli dalam bentuk final baik hardcopy atau softcopy (dalam file doc), disertai pernyataan bahwa naskah tersebut belum pernah diterbitkan atau tidak sedang menunggu penerbitannya dalam media tertulis manapun.
2. Penulis diminta mencantumkan nama tanpa gelar, afiliasi kedudukan dan alamat emailnya setelah judul karya tulisnya, dan ditulis dengan Times New Roman (TNR), jarak 1 spasi, font 12.
3. Naskah harus diketik dalam TNR font 12 dengan satu (1) spasi. Ditulis dalam bentuk hardcopy dengan kertas putih dengan ukuran A4 pada satu muka saja. Setiap halaman harus diberi nomor dan diusahakan tidak lebih dari 30 halaman
4. Naskah dapat ditulis dalam bahasa Indonesia atau bahasa Inggris, harus disertai dengan judul yang cukup ringkas dan dapat melukiskan isi makalah secara jelas. Judul ditulis dalam bahasa Indonesia dan bahasa Inggris dengan huruf kapital menggunakan TNR font 14 dan ditebalkan. Untuk yang berbahasa Indonesia, usahakanlah untuk menghindari penggunaan bahasa asing.
5. Isi naskah terdiri dari Judul naskah, Nama Pengarang dan Institusi beserta email, Intisari/Abstract, Pendahuluan, Tata Kerja/Prosedur Percobaan, Hasil Percobaan, Pembahasan, Kesimpulan dan Saran, Daftar Pustaka, Ucapan Terimakasih dan Riwayat Hidup. Pakailah bahasa yang baik dan benar, singkat tapi cukup jelas, rapi, tepat dan informatif serta mudah dicerna/dimengerti. Sub judul ditulis dengan huruf kapital TNR font 12, ditebalkan tanpa penomoran urutan sub judul, misalnya :
PENDAHULUAN
PROSEDUR PERCOBAAN, dan seterusnya.
6. Naskah harus disertai intisari pendek dalam bahasa Indonesia dan abstract dalam bahasa Inggris ditulis TNR 10 jarak 1 spasi diikuti dengan kata kunci/keywords ditulis miring. Isi dari intisari/abstract merangkum secara singkat dan jelas tentang :
 - Tujuan dan Ruang Lingkup Litbang
 - Metoda yang Digunakan
 - Ringkasan Hasil
 - Kesimpulan
7. Isi pendahuluan menguraikan secara jelas tentang :
 - Masalah dan Ruang Lingkup
 - Status Ilmiah dewasa ini
 - Hipotesis
 - Cara Pendekatan yang Diharapkan
 - Hasil yang Diharapkan
8. Tata kerja/prosedur percobaan ditulis secara jelas sehingga dapat dipahami langkah-langkah percobaan yang dilakukan.
9. Hasil dan pembahasan disusun secara rinci sebagai berikut :
 - Data yang disajikan telah diolah, dituangkan dalam bentuk tabel atau gambar, serta diberi keterangan yang mudah dipahami. Penulisan keterangan tabel diletakkan di atas tabel, rata kiri dengan TNR 10 dengan spasi 1. Kata tabel ditulis tebal. Akhir keterangan tidak



PANDUAN BAGI PENULIS

diberi tanda titik .

Contoh : Tabel 1. Harga kekerasan baja SS 316L

Penulisan keterangan gambar ditulis di bawah gambar, rata kiri dengan TNR 10 jarak 1 spasi, format “*in line with text*”. Kata gambar ditulis tebal. Akhir keterangan tidak diberi tanda titik.

Contoh : Gambar 1. Struktur mikro baja SS 316L

- Pada bagian pembahasan terlihat adanya kaitan antara hasil yang diperoleh dengan konsep dasar dan atau hipotesis
- Kesesuaian atau pertentangan dengan hasil litbang lainnya
- Implikasi hasil litbang baik secara teoritis maupun penerapan

10. Kesimpulan berisi secara singkat dan jelas tentang :

- Esensi hasil litbang
Penalaran penulis secara logis dan jujur, fakta yang diperoleh

11. Penggunaan singkatan atau tanda-tanda diusahakan untuk memakai aturan nasional atau internasional. Apabila digunakan sistem satuan maka harus diterapkan Sistem Internasional (SI)

12. Kutipan atau Sitasi

- Penulisan kutipan ditunjukkan dengan membubuhkan angka (dalam format superscript) sesuai urutan.
- Angka kutipan ditulis **sebelum** tanda titik akhir kalimat tanpa spasi, dengan tanda kurung siku dan **tidak** ditebalkan (*bold*).
- Jika menyebut nama, maka angka kutipan langsung dibubuhkan setelah nama tersebut.
- Tidak perlu memakai catatan kaki.
- Urutan dalam Daftar Pustaka ditulis sesuai dengan nomor urut kutipan dalam naskah.

Contoh: Struktur mikro baja SS 316L^[2].

13. Penyitiran pustaka dilakukan dengan memberikan nomor di dalam tanda kurung. Daftar pustaka itu sendiri dicantumkan pada bagian akhir dari naskah. Susunan penulisan dari pustaka sebagai berikut :

1. Buku dengan satu pengarang atau dua pengarang (hanya nama pengarang yang dibalik) :

[1] Peristiwady, Teguh. 2006. *Ikan-ikan Laut Ekonomis Penting di Indonesia : Petunjuk Identifikasi*. Jakarta : LIPI Press.

[2] Bambang, Dwiloka dan Ratih Riana. 2005. *Teknik Menulis Karya Ilmiah*. Jakarta : Rineka Cipta.

2. Buku dengan tiga pengarang atau lebih

[1] Suwahyono, Nurasih dkk. 2004. *Pedoman Penampilan Majalah Ilmiah Indonesia*. Jakarta : Pusat Dokumentasi dan Informasi Ilmiah, LIPI.

3. Buku tanpa nama pengarang, tapi nama editor dicantumkan.

[1] Brojonegoro, Arjuno dan Darwin (Ed.). 2005. *Pemberdayaan UKM melalui Program Iptekda LIPI*, Jakarta : LIPI Press.

4. Buku tanpa pengarang, tapi ditulis atas nama Lembaga.

[1] Pusat Bahasa Departemen Pendidikan dan Nasional. 2006. *Kamus Besar bahasa*



LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA
PUSAT PENELITIAN METALURGI

Kawasan PUSPIPTEK Serpong 15314, Tlp.021-7560911 Fax. 021-7560553

PANDUAN BAGI PENULIS

Indonesia Jakarta : Balai Pustaka.

5. Artikel dari Jurnal/majalah dan koran (bila tanpa pengarang)

[1] Haris, Syamsudin. 2006., „Demokratisasi Partai dan Dilema Sistem Kepartaian di Indonesia”. *Jurnal Penelitian Politik.*: 67-76 Jakarta.

6. Artikel dari bunga rampai

[1] Oetama, Yacob. 2006., Tradisi Intelektualitas, Taufik Abdullah, Jurnalisme Makna”. Dalam A.B. Lopian dkk. (Ed.), *Sejarah dan Dialog Peradaban.* Jakarta : LIPI Press.

7. Bahan yang belum dipublikasikan atau tidak diterbitkan

[1] Wijana, I dewa Putu. 2007., „Bias Gender pada Bahasa Majalah Remaja”. Tesis, Fakultas Ilmu Budaya Yogyakarta : Universitas Gajah Mada.

8. Bahan yang belum dipublikasikan atau tidak diterbitkan

[1] Wijana, I dewa Putu. 2007., „Bias Gender pada Bahasa Majalah Remaja”. Tesis, Fakultas Ilmu Budaya Yogyakarta : Universitas Gajah Mada.

9. Tulisan Bersumber dari Internet

[1] Rustandy, Tandean. 2006 “Tekan Korupsi Bangun Bangsa”.
(<http://www.kpk.go.id/modules/news/article.php?storyid=1291>, diakses 14 Januari 2007)

14. Ucapan terimakasih ditulis dengan huruf kapital TNR font 12 dan ditebalkan. Isi dari ucapan terimakasih ditulis dengan TNR 12 dan spasi 1.

15. Naskah yang dinilai kurang tepat untuk dimuat di dalam majalah akan dikirim kembali kepada penulis. Saran-saran akan diberikan apabila ketidak tepatan tersebut hanya disebabkan oleh format atau cara penyajian.

16. Penulis bertanggung jawab penuh atas kebenaran naskahnya.

17. Setiap penerbitan tidak ada dua kali atau lebih penulis utama yang sama. Apabila ada, salah satu naskahnya penulis utama tersebut ditempatkan pada penulis kedua.

Serpong, April 2012
Redaksi Majalah Metalurgi



LEMBAGA
ILMU PENGETAHUAN
INDONESIA

**P2
MI**
Panitia
Penilai
Majalah
Ilmiah



SERTIFIKAT

Nomor: 442/AU2/P2MI-LIPI/08/2012

Akreditasi Majalah Ilmiah

Kutipan Keputusan Kepala Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Nomor 742/E/2012 Tanggal 7 Agustus 2012

Nama Majalah : **Metalurgi**
ISSN : **0216-3188**
Redaksi : **Pusat Penelitian Metalurgi - LIPI**

Ditetapkan sebagai Majalah Ilmiah

TERAKREDITASI

Akreditasi sebagaimana tersebut di atas berlaku selama 3 (tiga) tahun

Cibinong, 7 Agustus 2012
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Ketua Panitia Penilai Majalah Ilmiah-LIPI

Prof. Dr. Rochadi
NIP 195007281978031001