



P-ISSN 0216-3188

E-ISSN 2443-3926

LIPI

METALURGI

MAJALAH ILMU DAN TEKNOLOGI

VOLUME 31 Nomor 1, APRIL 2016

AKREDITASI NO. SK 637/AU3/P2MI-LIPI/07/2015

Fenomena Temper *Embrittlement* Pada Baja Martensitik AISI 410
Untuk Aplikasi *Stem Gate Valve 20" Class 150 Grade WCB*

Proses Reduksi Selektif Bijih Nikel Limonit
Menggunakan Zat Aditif CaSO_4

*Metallurgical Assesment of a Broken Gearbox
Intermediate Shaft of a Reciprocating Compressor*

Pengaruh *Anneal Hardening* Dan % Reduksi *Warm Rolling*
Terhadap Sifat Mekanik Paduan Cu-Zn 70/30

Perubahan Fasa Dalam Pembuatan Serbuk LiFePO_4
Dengan Tiga Tahap Perlakuan Panas Tanpa Pelapisan Karbon

Studi Pelapisan Komposit Ni-P-Nano Al_2O_3
Dengan Metode Electroless Co-Deposition

Studi Kinetika Pelindian Bijih Nikel Limonit Dari Pulau Halmahera
Dalam Larutan Asam Nitrat

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia



Penanggung Jawab:

Kapuslit Metalurgi dan Material – LIPI

Dewan Redaksi :

Ketua Merangkap Anggota:

Dr. Ika Kartika, M.T, P2MM - LIPI

Anggota :

Dr. Ir. Djusman Sajuti (P2MM - LIPI, Metalurgi Ekstraksi)

Dr. Ir. Rudi Subagja (P2MM - LIPI, Metalurgi Ekstraksi)

Dr. Ir. Florentinus Firdiyono (P2MM - LIPI, Metalurgi Ekstraksi)

Dr. Ing. Andika W. Pramono, M. Sc (P2MM - LIPI, Fungsional Material)

Dr. Nono Darsono (P2MM - LIPI, Fungsional Material)

Mitra Bestari :

Dr. Ir. Hadi Suwarno, M.Eng (BATAN - Ilmu Material)

Dr. Nyoman Jujur (BPPT - Material Metalurgi)

Dr. Timotius Pasang (AUT University, New Zealand - Pembentukan Logam)

Soesaptri Oediyani (Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Cilegon – Metalurgi Ekstraksi)

Pelaksana Redaksi:

Nadia C. Natasha, S.T

M. Yunan Hasbi, S.T

Agus Budi Prasetyo, M.T

Arif Nurhakim, S.Sos

Noor Hidayah, S.Ip

Bahari, BE

Galih Senopati, S.T

Daniel Panghuhutan Malau, M.Si

Rahadian Roberto, A.Md

Penerbit:

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI Ged. 470, Kawasan Puspipstek Serpong, Tangsel Telp: (021) 7560911, Fax: (021) 7560553

Alamat Sekretariat:

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI Ged. 470, Kawasan Puspipstek Serpong, Tangsel

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 31 NOMOR 1, APRIL 2016

P-ISSN 0126-3188

E-ISSN 2443-3926

AKREDITASI : SK 637/AU3/P2MI-LIPI/07/2015

Pengantar

Redaksi.....iii

Abstrak.....iv

Fenomena Temper Embrittlement Pada Baja Martensitik AISI 410 Untuk Aplikasi Stem Gate Valve 20" Class 150 Grade WCB

Galih Senopati, dkk.....1-6

Proses Reduksi Selektif Bijih Nikel Limonit Menggunakan Zat Aditif CaSO₄

Wahyu Mayangsari, dkk.....7-18

Metallurgical Assesment Of A Broken Gearbox Intermediate Shaft Of A Reciprocating Compressor

D. N. Adnyana.....19-32

Pengaruh Anneal Hardening Dan % Reduksi Warm Rolling Terhadap Sifat Mekanik Paduan Cu-Zn 70/30

Eka Febriyanti, dkk.....33-42

Perubahan Fasa Dalam Pembuatan Serbuk LiFePO₄ Dengan Tiga Tahap Perlakuan Panas Tanpa Pelapisan Karbon

R. Ibrahim Purawardi, dkk.....43-50

Studi Pelapisan Komposit Ni-P-Nano Al₂O₃ Dengan Metode Electroless Co-Deposition

Yulinda Lestari, dkk.....51-58

Studi Kinetika Pelindian Bijih Nikel Limonit Dari Pulau Halmahera Dalam Larutan Asam Nitrat

M. Zaki Mubarak, dkk.....59-68

Indeks

PENGANTAR REDAKSI

Syukur Alhamdulillah Majalah Metalurgi Volume 31 Nomor 1, April 2016 kali ini menampilkan 7 buah tulisan.

Tulisan pertama hasil penelitian disampaikan oleh Galih Senopati dan kawan-kawan menulis tentang *Fenomena Temper Embrittlement Pada Baja Martensitik AISI 410 Untuk Aplikasi Stem Gate Valve 20" Class 150 Grade WCB*. Selanjutnya Wahyu Mayangsari dan kawan-kawan menulis tentang *Proses Reduksi Selektif Bijih Nikel Limonit Menggunakan Zat Aditif CaSO₄*. Sedangkan D. N. Adnyana menulis tentang *Metallurgical Assesment of A Broken Gearbox Intermediate Shaft of A Reciprocating Compressor*. Eka Febriyanti dan kawan-kawan menulis tentang *Pengaruh Anneal Hardening Dan % Reduksi Warm Rolling Terhadap Sifat Mekanik Paduan Cu-Zn 70/30*. Selanjutnya R. Ibrahim Purawiardi dan kawan-kawan menulis tentang *Perubahan Fasa Dalam Pembuatan Serbuk LiFePO₄ Dengan Tiga Tahap Perlakuan Panas Tanpa Pelapisan Karbon*. Yulinda Lestari dan kawan-kawan menulis tentang *Studi Pelapisan Komposit Ni-P-Nano Al₂O₃ Dengan Metode Electroless Co-Deposition*. Terakhir yaitu M. Zaki Mubarak dan kawan-kawan menulis tentang *Studi Kinetika Pelindian Bijih Nikel Limonit Dari Pulau Halmahera Dalam Larutan Asam Nitrat*.

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

REDAKSI

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

UDC (OXDCF) 669.1

Galih Senopati, Cahya Sutowo, Efendi Mabruhi (Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI)

Fenomena *Temper Embrittlement* Pada Baja Martensitik AISI 410 Untuk Aplikasi *Stem Gate Valve 20" Class 150 Grade WCB*

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

Temper embrittlement merupakan fenomena penurunan kekuatan dari material baja yang disebabkan oleh proses tempering pada rentang temperatur tertentu. Beberapa kasus *temper embrittlement* ditemukan pada baja martensitik. Pada studi kali ini dilakukan pengamatan terhadap *stem gate valve* pada sistem perpipaan minyak mentah yang mengalami patah. *Stem gate valve* tersebut terbuat dari baja tahan karat martensitik tipe AISI 410. Kemudian dilakukan beberapa pengujian untuk mengetahui proses terjadinya patah pada *stem gate valve* yang meliputi pemeriksaan visual, analisa komposisi kimia dengan OES (*optical emission spectrometer*) dan EDS (*energy dispersive spectrometry*), pengamatan metalografi dengan OM (*optical microscopy*) dan SEM (*scanning electron microscopy*), fraktografi dengan SEM, serta uji keras Rockwell. Hasil pemeriksaan pada *stem gate valve* menunjukkan komposisi Cr adalah 13,65-13,67 % berat atau melebihi batas atas standar AISI 410 yaitu 13,5 %berat. Dari pengamatan struktur mikro diketahui material *stem gate valve* dalam kondisi telah dilakukan proses *tempering* dan teramati adanya *secondary crack*. Dari pengamatan fraktografi diketahui jenis retakan pada permukaan *stem* yang patah adalah retakan antar butir (*intergranular crack*) yang mengindikasikan terjadinya proses *temper embrittlement* pada saat proses *tempering* material *stem gate valve*.

Kata Kunci: *Temper embrittlement, Stem gate valve, Baja martensitik, Intergranular crack*

Temper Embrittlement Phenomena of AISI 410 Martensitic Steel for Stem Gate Valve 20" Class 150 Grade WCB

Temper embrittlement is a phenomenon that will decrease the toughness of steel due to tempering process at a certain temperature range. This phenomenon has been found in martensitic steel. This research is investigated the failure in stem gate valve of crude oil pipeline system. The stem gate valve material is made of stainless steel AISI 410. Several examinations were done to study cause of failure in stem gate valve such as visual inspection, chemical composition test using OES (optical emission spectrometer) and EDS (energy dispersive spectrometry), metallography observation by using optical microscopy (OM) and SEM (scanning electron microscopy), fractography using SEM, and Rockwell hardness test. Chemical composition test result on stem gate valve showed 13.65-13.67 wt.% Cr. The content of Cr in stem material is out from the required composition of AISI standard with the requirement of Cr amount 13.5 wt.%. Fractography result on the surface of failure stem area by SEM was observed intergranular crack followed by secondary crack. Its indicated that stem gate valve failure was caused by temper embrittlement due to tempering process.

Keywords: *Temper embrittlement, Stem gate valve, Martensitic steel, Intergranular crack*

UDC (OXDCF) 620.18

Wahyu Mayangsari, Agus Budi Prasetyo (Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI)

Proses Reduksi Selektif Bijih Nikel Limonit Menggunakan Zat Aditif CaSO_4

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kondisi optimum pada proses reduksi selektif bijih nikel limonit menggunakan zat aditif CaSO_4 dan diikuti dengan pemisahan magnetik untuk mendapatkan peningkatan kadar nikel. Proses reduksi selektif dilakukan pada rentang suhu 800 - 1100 °C, waktu reduksi 1 – 4 jam, serta penambahan reduktor dan aditif 5% - 20%. Preparasi bijih nikel limonit dilakukan dengan pemanasan bijih dalam oven, pengecilan ukuran dan pengayakan untuk mendapatkan bijih dengan ukuran lolos 100 mesh. Kemudian dilakukan pencampuran bijih nikel limonit dengan reduktor dan aditif. Campuran bijih nikel limonit kemudian direduksi dalam *muffle furnace carbolite* pada suhu dan waktu tertentu. Hasil reduksi kemudian ditimbang dan dikonsentrasikan menggunakan proses pemisahan magnetik dan hasilnya dianalisis dengan metode AAS (*atomic absorption spectrometry*) untuk mengetahui kadar Ni pada konsentrat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reduksi, peningkatan kadar Ni dan metalisasi logam Ni semakin tinggi, dengan terbentuknya logam Ni yang terpisah dari logam Fe. Hal yang sama juga terjadi jika waktu reduksi semakin lama. Namun, semakin banyak penambahan reduktor pada campuran reduksi, peningkatan kadar Ni semakin kecil. Penambahan CaSO_4 dapat meningkatkan kadar nikel namun belum memberikan kecenderungan hasil yang baik. Peningkatan kadar Ni tertinggi yang didapatkan adalah 2,44%. Direkomendasikan untuk menggunakan suhu reduksi 1100 °C, waktu reduksi 1 jam, penambahan reduktor 10% dan penambahan aditif CaSO_4 20%.

Kata Kunci: Bijih nikel limonit, Reduksi selektif, Zat aditif, CaSO_4 , Reduktor, Pemisahan magnetik

Selective Reduction Process of Nickel Limonite With Adictive CaSO_4

This research aims to determine the optimum selective reduction conditions process of limonite nickel ore using additives CaSO_4 and followed by magnetic separation to improve the nickel content. The selective reduction process was carried out at temperature range of 800 – 1100 °C, 1-4 h of reduction time, and the addition of the reducing agent and additives 5% - 20%. Limonite nickel ore was prepared by heating the ore inside the oven, size reduction and sieving to get ore with size under 100 mesh. Then, limonite nickel ore was mixed with reducing agent and additive. In addition, the limonite nickel ore which was mixed with the reducing agent and additive, was reduced in muffle furnace carbolite at certain temperature and time. Reduction result was weighed and concentrated by magnetic separation process, and the result was analysed by AAS (atomic absorption spectrometry) to determine of Ni contents in concentrates. The results showed that the higher a reduction temperature, Ni content and metallization of Ni was improved with the formation of Ni metal which separated from the Fe metal. The similar result was found with longer of reduction time. On the contrary, the higher an addition of reducing agent in the reduction mixture, the Ni content decreased slightly. The addition of CaSO_4 can increasing the nickle content but it was not given the tendency for the good results. The highest increasing of nickel contents i.e. 2.44% was achieved at 1100 °C of reduction temperature, 1 h of reduction time, 10% addition of reducing agent and 20% addition of CaSO_4 additive. The recommended reduction temperature are 1100 °C for 1 h of reduction time, with 10% addition of reducing agent and 20% addition of CaSO_4 additive.

Keywords: Limonite nickel ore, Selective reduction, Additive, CaSO_4 , Reducing agent, Magnetic separation

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

UDC (OXDCF) 669.1

D. N. Adnyana (Mechanical Engineering, Faculty of Industrial Technology, ISTN)

Metallurgical Assessment of A Broken Gearbox Intermediate Shaft of A Reciprocating Compressor

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

Makalah ini menyajikan hasil pengujian dan analisis metalurgi pada patahan *gearbox* poros menengah dari sebuah kompresor torak hidrogen. *Gearbox* poros menengah tersebut memiliki gigi di bagian ujungnya dan dibuat dari baja permesinan dengan spesifikasi AISI 4340. *Gearbox* poros menengah ini dilaporkan sering mengalami kerusakan sejak kompresor dipasang dan dioperasikan sekitar tiga puluh tahun lalu. Di awal-awal pengoperasiannya ketika poros menengah tersebut masih dipasok sebagai komponen orisinil, poros tersebut dilaporkan mengalami kerusakan sekitar tiga tahunan operasi, tetapi belakangan setelah poros tersebut dibuat oleh pabrikan lokal, umur pakainya turun secara signifikan rata-rata kurang dari satu tahun atau bahkan hanya beberapa bulan saja. Untuk melakukan pengujian dan analisis metalurgi, sejumlah benda uji dipersiapkan baik dari poros yang patah maupun dari poros yang tidak patah untuk pengujian laboratorium meliputi uji makroskopik, analisa kimia, uji tarik, uji metalografi, uji kekerasan dan analisis menggunakan SEM (*scanning electron microscopy*) yang dilengkapi dengan EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Hasil pengujian dan analisis metalurgi yang diperoleh menunjukkan bahwa *gearbox* poros menengah telah mengalami patah lelah yang disebabkan oleh tegangan nominal yang tinggi akibat kombinasi tegangan geser, tegangan lentur dan tegangan torsi. Patah lelah diawali dari bagian akar gigi poros menengah tersebut yang merupakan daerah dengan pemusatan tegangan yang tinggi dan merambat dalam dua arah, salah satunya pada arah berlawanan dengan arah jarum jam secara melintang dan radial sekitar 45° terhadap sumbu poros, dan lainnya merambat secara radial dengan membentuk pola retak/patahan seperti “pusaran kolam” sebelum terjadi pertumbuhan yang cepat pada saat patah akhir yang membentuk patahan seperti mangkuk dan kerucut. Tegangan nominal yang tinggi yang dialami oleh poros menengah selama operasi kemungkinan disebabkan oleh kekuatan material poros yang rendah. Hasil analisa kimia yang diperoleh memperlihatkan bahwa material poros menengah tersebut adalah hampir mendekati dan sesuai dengan spesifikasi material menurut AISI 4340. Akan tetapi, dari hasil uji mekanis yang diperoleh sangat jelas menunjukkan bahwa material yang digunakan tidak sesuai dengan spesifikasi AISI 4340 dalam kondisi diberi perlakuan panas normalisasi. Rendahnya sifat mekanis dari poros menengah tersebut dibandingkan dengan material standar sangat dipengaruhi oleh struktur mikronya yang terdiri dari campuran bainit atau martensit temper, perlit dan ferit. Adanya struktur perlit dan terutama ferit dalam struktur mikro material poros menengah tersebut dapat menurunkan sifat mekanis secara signifikan dan ini kemungkinan dapat dikaitkan dengan ketidaksesuaian dalam proses manufaktur dan/atau proses laku panas yang diberikan pada poros tersebut. Disamping itu, percepatan patah lelah yang terjadi pada poros menengah tersebut sepertinya tidak ditunjang/dibantu oleh proses korosi.

Kata Kunci: *Gearbox poros menengah, Kompresor torak, Patah lelah, Baja permesinan AISI 4340*

Study On The Leaching Behaviour of Limonite Nickel Ore From Halmahera Island In Nitric Acid Solution

This paper presents the results obtained from the metallurgical assessment on a broken gearbox intermediate shaft of a reciprocating hydrogen make-up compressor. This gearbox intermediate shaft is splined at its end and made of a machinery steel of AISI 4340. This gearbox intermediate shaft was reported to have been failing frequently since the compressor was installed about thirty years ago. In the early operation during which the intermediate shaft was still supplied as original part, the shaft was reported to last for about three years, but later after the shaft was made by local manufacturer, its service life decreased significantly to less than one year or even only a few months. To perform metallurgical assessment, a number of specimens were prepared either from the broken shaft or from the unbroken shaft for laboratory examinations including macroscopic examination, chemical analysis, tensile test, metallographic examination, hardness test, and SEM (scanning electron microscopy) examination equipped with EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis. Results of the metallurgical assessment obtained showed that the gearbox intermediate shaft had

experienced predominantly to fatigue fracture caused by a high nominal stress due to the combination of shear stress, bending stress and torsion stress. The fatigue fracture was initiated from the tooth root of the shaft splines where high stress concentration present, and propagated into two directions, one in the anticlockwise transverse and radial direction approximately 45° to the shaft axis, and the other was to form a radial “whirlpool” crack pattern prior to the fast growing final fracture to form cup and cone like fractures. The high nominal stress experienced by the intermediate shaft during its operation may have been caused by the low strength of the material used for the intermediate shaft. The results of chemical analysis obtained showed that the material used for the intermediate shaft was very much close and met to the material specification of AISI 4340. However, from the results of mechanical tests obtained, the material used apparently did not meet to the material specification of AISI 4340 in the as-normalized condition. The low mechanical property of the intermediate shaft material in comparison with the standard material was very much influenced by its microstructures which contained a mixture of bainite or tempered martensite, pearlite and ferrite. The presence of the pearlite and especially ferrite in the microstructures could reduce the mechanical properties quite significantly and this may have been associated with some improper manufacturing and/or heat treating processes applied to the shaft. In addition, the acceleration of fatigue fracture occurred on the intermediate shaft was likely not contributed by any corrosion.

Keywords: *Gearbox intermediate shaft, Reciprocating compressor, Fatigue fracture, Machinery steel of AISI 4340*

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

UDC (OXDCF) 551.8

Eka Febriyanti^{*,a,b}, Dedi Priadi^a, Rini Riastuti^a (^aDepartemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok; ^bBalai Besar Teknologi Kekuatan Struktur, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi)

Pengaruh *Anneal Hardening* Dan % Reduksi *Warm Rolling* Terhadap Sifat Mekanik Paduan Cu-Zn 70/30

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

Paduan tembaga memiliki banyak kegunaan dalam bidang industri. Namun, dalam aplikasinya membutuhkan sifat mekanis yang tinggi. Oleh karena paduan tembaga sulit dilakukan pengerasan secara konvensional seperti *alloying*, *precipitation hardening*, dan *dispersion hardening* maka yang dilakukan adalah dengan mekanisme *anneal hardening* melalui proses anil pada suhu 150-300 °C. Pada penelitian ini, paduan Cu-Zn 70/30 dilakukan *warm rolling* pada suhu 300 °C dengan presentase reduksi 50% dan 60%. Karakterisasi yang dilakukan setelah proses di atas adalah uji kekerasan secara mikro, uji tarik, pengamatan metalografi, dan analisa dengan FESEM (*field emission scanning electron microscope*). Hasil pemeriksaan menunjukkan bahwa efek *anneal hardening* muncul pada suhu 300 °C yang diikuti dengan peningkatan nilai kekerasan dan kekuatan tarik, namun persen elongasinya menurun. Dengan semakin besarnya % reduksi *warm rolling* diikuti dengan proses *anneal* yang dilakukan terhadap paduan Cu-Zn 70/30 mengakibatkan terjadinya *anneal hardening*. Hal ini disebabkan karena adanya unsur Zn yang tersegregasi dalam dislokasi dan teramati dengan FESEM sebagai pita-pita deformasi (*deformation band*). Dengan meningkatnya % reduksi yang diberikan pada paduan juga akan menghasilkan pita-pita deformasi yang semakin rapat dan tebal.

Kata Kunci: Paduan Cu-Zn 70/30, Warm rolling, Anneal hardening, % reduksi, Pita deformasi

Influence of Anneal Hardening And Warm Rolling % Reduction To Mechanical Properties of Cu-Zn 70/30

Copper alloy has many uses in industry. However, in its application requires high mechanical properties. Therefore, copper alloys has been hardened conventionally by solution and/or precipitation hardening and dispersion hardening then is experienced with anneal hardening mechanism through an annealing process at 150-300 °C. In this research, Cu-Zn 70/30 alloys was subjected to warm rolling with 50% and 60% in reduction percentage followed by annealing. Several examinations was done after warm rolling such as microhardness testing, tensile testing, metallography, and FESEM (field emission scanning electron microscope). The results show that anneal hardening was occurred at 300 °C followed by increasing of hardness value, tensile strength, and decreasing of elongation. Anneal hardening mechanism in Cu-Zn 70/30 was obtained by increasing % reduction during warm rolling and anneal process. This is caused by Zn element which is segregated into dislocation and observed with FESEM analysis as deformation band. With increasing of % reduction to Cu-Zn 70/30 alloy will also results denser and thicker deformation bands.

Keywords: Cu-Zn 70/30 alloy, Warm rolling, Anneal hardening, % reduction, Deformation band

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

UDC (OXDCF) 553.2

R. Ibrahim Purawiardi*, Christin Rina Ratri, Endang Suwandi (Pusat Penelitian Fisika - LIPI)

Perubahan Fasa Dalam Pembuatan Serbuk LiFePO_4 Dengan Tiga Tahap Perlakuan Panas Tanpa Pelapisan Karbon

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

LiFePO_4 merupakan material yang digunakan sebagai bahan aktif katoda pada aplikasi baterai *lithium-ion*. Studi awal ini dilakukan untuk mensintesis serbuk bahan aktif LiFePO_4 tanpa pelapisan karbon dengan metode tiga tahap perlakuan panas yaitu kalsinasi pertama dengan temperatur 700 °C selama 2 jam, kalsinasi kedua dengan temperatur 800 °C selama 8 jam, dan sinter menggunakan penstabil fasa tablet karbon aktif dengan temperatur 800 °C selama 4 jam. Bahan-bahan baku yang digunakan dalam sintesis ini adalah $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , dan H_3PO_4 . Kalsinasi pertama menghasilkan prekursor yang memiliki komposisi Fe_2O_3 dan Li_3PO_4 dengan fasa Fe_2O_3 yang lebih dominan. Kalsinasi kedua menghasilkan prekursor yang memiliki komposisi $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 dengan fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang lebih dominan. Sementara proses sinter menghasilkan serbuk material aktif LiFePO_4 . Dengan demikian terjadi transformasi fasa dalam tiga tahap perlakuan panas yaitu dari Li_3PO_4 menjadi $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ kemudian menjadi LiFePO_4 . Fasa akhir LiFePO_4 memiliki grup ruang Pnma yang berarti berstruktur *olivine*. Struktur *olivine* ini yang digunakan sebagai bahan aktif katoda baterai *lithium-ion*. Tablet karbon aktif tetap utuh setelah sintesis, sehingga tidak bereaksi dan membentuk pelapisan karbon pada serbuk LiFePO_4 . Dengan demikian, metode ini dapat digunakan untuk mensintesis LiFePO_4 tanpa pelapisan karbon dalam lingkup skala laboratorium.

Kata Kunci: LiFePO_4 , Sintesis, Tanpa pelapisan karbon, Tiga tahap perlakuan panas, Skala laboratorium

Phase Change In LiFePO_4 Powder Making With Three Step Heat Treatment Non-Carbon Coating

LiFePO_4 is one of the cathode active materials for lithium-ion batteries. This study aimed to synthesize LiFePO_4 active material powder without carbon coating using three-step heat treatment i.e. first calcination with 700 °C temperature for about 2 h, second calcination with 800 °C temperature for about 8 h, and sintering using activated carbon pellets with 800 °C for about 4 h. The raw materials are $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , and H_3PO_4 . The first calcination produced precursor which consists of Li_3PO_4 and Fe_2O_3 , with Fe_2O_3 as a dominant phase. The second calcination produced precursor which consists of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and Fe_2O_3 , with $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ as a dominant phase. The sintering process produced LiFePO_4 as a final powder product. There is $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{LiFePO}_4$ phase transformation during three-step heat treatment. The final product i.e. LiFePO_4 has a Pnma space group. It is indicated that LiFePO_4 has an olivine structure. The olivine structure is a structure that uses for lithium-ion cathode material. Activated carbon pellets did not react during final sintering process, so that it did not make a carbon coating on LiFePO_4 morphology. According to the results, we can conclude that this method can be used for synthesizing lab-scale LiFePO_4 without carbon coating.

Keywords: LiFePO_4 , Synthesis, Non-carbon coating, Three-step heat treatment, Lab-scale

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

UDC (OXDCF) 620.5

Yulinda Lestari^{*a}, Efendi Maburri^a, Anne Zulfia Syahrial^b (^aPusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI;
^bTeknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok)

Studi Pelapisan Komposit Ni-P-Nano Al₂O₃ Dengan Metode *Electroless Co-Deposition*

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

Pelapisan material dengan komposit Ni-P-nano powder Al₂O₃ yang menggunakan metode *electroless* kodeposisi memiliki keunggulan yaitu prosesnya tidak membutuhkan elektroda, laju deposisi yang cepat dan memiliki ketahanan korosi dan ketahanan aus yang baik. Pada penelitian ini, parameter yang divariasikan adalah komposisi penambahan nano powder Al₂O₃. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui fenomena struktur mikro, fasa dan kristalinitas, komposisi kimia dan distribusi unsur di permukaan *coating*, dan ketahanan korosi komposit *coating* Ni-P-nano powder Al₂O₃. Substrat yang digunakan yaitu baja tahan karat 410 dilaku awal (*pretreatment*) untuk mengaktivasi permukaan, kemudian direndam dalam larutan yang terdiri dari nikel sulfat, natrium hypophosphite, ammonium sulfat, sodium asetat, lead asetat dan serbuk nano alumina. Substrat direndam selama 60 menit, dalam suhu proses 90±2 °C dengan kecepatan putaran 150 rpm. Karakterisasi sampel dilakukan menggunakan alat SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*), XRD (*x-ray diffraction*), dan CMS (*corrosion measurement system*). Dari hasil percobaan menunjukkan terdapat perbedaan struktur mikro antara substrat logam dasar dan substrat setelah proses *electroless coating*. Berdasarkan variabel percobaan, untuk komposisi *nano powder* Al₂O₃ yang optimum adalah 10 gr/l karena memberikan distribusi partikel dan ketahanan korosi yang paling baik.

Kata Kunci: *Pelapisan material, Electroless kodeposisi, Ni-P-Al₂O₃, Struktur mikro, Kristalinitas, Ketahanan korosi*

Study of Ni-P-Nano Al₂O₃ Composite Coating With Electroless Co-Deposition Methode

The Ni-P-nano powder Al₂O₃ composite coating have been prepared by electroless codeposition method. It has advantage that the process does not require an electrode, fast deposition rate, good corrosion and wear resistance. In this study, the variable parameters are the addition of nano powder Al₂O₃ composition. The aim of this research is to determine microstructure phenomenon, phase and crystalinity, chemical composition and distribution on coating surface, and corrosivity Ni-P-nano powder Al₂O₃ composite coating. The substrate is used stainless steel 410. Substrates have been pre treated in order to activate the surface. Then, substrate immersed in solution that consisting of nickel sulfate, sodium hypophosphite, ammonium sulfate, sodium acetate, lead acetate and nano alumina powder. The substrate is immersed about 60 minutes at a 90±2 °C temperature with speed of 150 rpm. Sample characterization has done by SEM-EDS, XRD, and CMS. Results indicate there is a microstructure visual difference before and after electroless coating process. Based on variable experiment, the optimum nanopowder Al₂O₃ compositionis 10 gr/l which have given the best paticle distribution and most excellent corrosion resistance.

Keywords: *Plating material, Electroless co-deposition, Ni-P-Al₂O₃, Microstructure, Crystalinity, Corrosion*

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

UDC (OXDCF) 546.6

M. Zaki Mubarak dan Muhammad Wildanil Fathoni (Program Studi Teknik Metalurgi, FTTM ITB)

Studi Kinetika Pelindian Bijih Nikel Limonit Dari Pulau Halmahera Dalam Larutan Asam Nitrat

Metalurgi, Vol 31 No.1 April 2016

Salah satu perkembangan terkini proses ekstraksi nikel dari bijih laterit dengan jalur hidrometalurgi adalah dengan menggunakan reagen pelindi yang dapat diregenerasi, seperti asam klorida dan asam nitrat. Meskipun keberhasilan proses pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat telah dilaporkan, studi kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat sedikit dipublikasikan. Dalam paper ini dipresentasikan hasil analisis kinetika pelindian bijih nikel laterit tipe limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer. Studi kinetika pelindian bertujuan untuk mengetahui pengendali laju reaksi, parameter kinetika (konstanta laju reaksi atau koefisien difusi), energi aktivasi reaksi dan persamaan kinetiknya. Kinetika pelindian dipelajari dengan menggunakan model shrinking core (SCM). Hasil analisis menunjukkan bahwa pengendali laju reaksi pada pelindian bijih limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat adalah difusi melalui lapisan produk padat dengan koefisien difusi efektif (D_e) sebesar $2,1- 8,55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pada rentang suhu $65-95 \text{ }^\circ\text{C}$ serta energi aktivasi sebesar $46,78 \text{ kJ/mol}$.

Kata Kunci: Pelindian, Limonit, Nikel, Asam nitrat, Kinetika

Kinetics Study of Nickel Limonite Ore Leaching from Halmahera Island in Nitric Acid Solution

One of the recent developments in the extraction of nickel from laterite ore by hydrometallurgical route is to use leaching reagent which can be regenerated, such as hydrochloric and nitric acids. Although the success of leaching of laterite ore has been reported, leaching kinetics study of laterite ore in nitric acid is still poorly published. In this paper, the results of leaching kinetics analysis of nickel laterite ore of limonite type from Halmahera Island in nitric acid solution at atmospheric pressure is discussed. The purposes of the kinetics study are to determine rate-determining step, kinetic parameters (i.e. reaction rate constant or diffusion coefficient), activation energy and the kinetics model. Leaching kinetics was studied by adopting shrinking core models (SCM). The analysis results reveal that the leaching rate of Halmahera limonite ore from Halmahera Island in nitric acid is controlled by diffusion through solid layer product with effective diffusion coefficient (D_e) of $2.1- 8.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ at the temperature range of $65-95 \text{ }^\circ\text{C}$ and activation energy of 46.78 kJ/mol .

Keywords: Leaching, Limonite, Nickel, Nitric acid, Kinetics



FENOMENA *TEMPER EMBRITTLEMENT* PADA BAJA MARTENSITIK AISI 410 UNTUK APLIKASI *STEM GATE VALVE 20'' CLASS 150 GRADE WCB*

Galih Senopati*, Cahya Sutowo, Efendi Mabruhi

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan
E-Mail: * gali002@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 07-01-2016, revisi tanggal : 29-02-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Intisari

Temper embrittlement merupakan fenomena penurunan kekuatan dari material baja yang disebabkan oleh proses *tempering* pada rentang temperatur tertentu. Beberapa kasus *temper embrittlement* ditemukan pada baja martensitik. Pada studi kali ini dilakukan pengamatan terhadap *stem gate valve* pada sistem perpipaan minyak mentah yang mengalami patah. *Stem gate valve* tersebut terbuat dari baja tahan karat martensitik tipe AISI 410. Kemudian dilakukan beberapa pengujian untuk mengetahui proses terjadinya patah pada *stem gate valve* yang meliputi pemeriksaan visual, analisa komposisi kimia dengan OES (*optical emission spectrometer*) dan EDS (*energy dispersive spectrometry*), pengamatan metalografi dengan OM (*optical microscopy*) dan SEM (*scanning electron microscopy*), fraktografi dengan SEM, serta uji keras Rockwell. Hasil pemeriksaan pada *stem gate valve* menunjukkan komposisi Cr adalah 13,65-13,67 %berat atau melebihi batas atas standar AISI 410 yaitu 13,5 %berat. Dari pengamatan struktur mikro diketahui material *stem gate valve* dalam kondisi telah dilakukan proses *tempering* dan teramati adanya *secondary crack*. Dari pengamatan fraktografi diketahui jenis retakan pada permukaan *stem* yang patah adalah retakan antar butir (*intergranular crack*) yang mengindikasikan terjadinya proses *temper embrittlement* pada saat proses *tempering* material *stem gate valve*.

Kata Kunci: *Temper embrittlement, Stem gate valve, Baja martensitik, Intergranular crack*

Abstract

Temper embrittlement is a phenomenon that will decrease the toughness of steel due to tempering process at a certain temperature range. This phenomenon has been found in martensitic steel. This research is investigated the failure in stem gate valve of crude oil pipeline system. The stem gate valve material is made of stainless steel AISI 410. Several examinations were done to study cause of failure in stem gate valve such as visual inspection, chemical composition test using OES (*optical emission spectrometer*) and EDS (*energy dispersive spectrometry*), metallography observation by using optical microscopy (OM) and SEM (*scanning electron microscopy*), fractography using SEM, and Rockwell hardness test. Chemical composition test result on stem gate valve showed 13.65-13.67 wt.% Cr. The content of Cr in stem material is out from the required composition of AISI standard with the requirement of Cr amount 13.5 wt.%. Fractography result on the surface of failure stem area by SEM was observed intergranular crack followed by secondary crack. Its indicated that stem gate valve failure was caused by temper embrittlement due to tempering process.

Keywords: *Temper embrittlement, Stem gate valve, Martensitic steel, Intergranular crack*

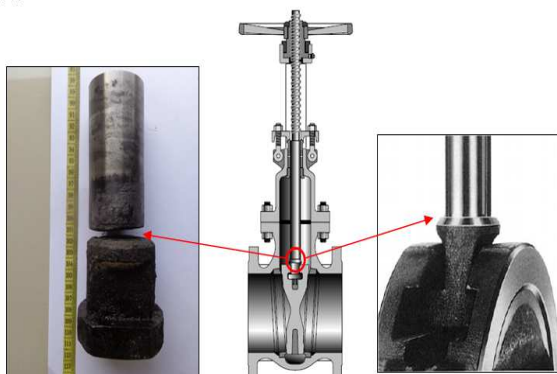
1. PENDAHULUAN

Valve (katup) adalah alat yang digunakan untuk mengatur, mengarahkan, dan mengontrol aliran fluida. Ada beberapa jenis *valve* yang sering digunakan seperti *gate valve*, *globe valve*, *ball valve*, *butterfly valve*, *check valve*,

dan *safety valve*. Dalam pemilihan *valve* yang akan digunakan ada beberapa parameter yang diperhitungkan yaitu, fluida yang digunakan, fungsi yang dibutuhkan, kondisi operasi, karakteristik aliran dan gesekan, ukuran dari *valve*, serta kebutuhan khusus lain seperti dapat

membuka dengan cepat. *Gate valve* merupakan salah satu jenis *valve* yang berfungsi untuk membuka dan menutup aliran fluida dalam sistem perpipaan. *Gate valve* bekerja dengan cara membuka penutupnya dalam kondisi penuh (sempurna) untuk mengalirkan fluida atau menutup secara penuh untuk menutup aliran fluida^[1].

Stem gate valve merupakan komponen *gate valve* berbentuk tangkai/batang yang terhubung dengan *disc* (gerbang) yang berfungsi menutup dan membuka aliran fluida. Dalam studi ini dilakukan penelitian terhadap *stem gate valve* yang mengalami kerusakan pada sistem perpipaan minyak mentah di perusahaan yang bergerak dalam bidang eksplorasi minyak bumi. *Gate valve* yang digunakan adalah *class 150 grade WCB* dengan diameter 20" terbuat dari besi cor. *Class 150* menunjukkan *valve* beroperasi pada tekanan maksimum 150 Psi atau setara dengan 10 Bar sedangkan *grade WCB* menunjukkan standar ASTM *wrought carbon grade B*. Kerusakan terjadi pada bagian *stem* pada posisi yang dekat dengan bagian *disc* (*tee-head disc-stem connection*) seperti yang terlihat pada Gambar 1.



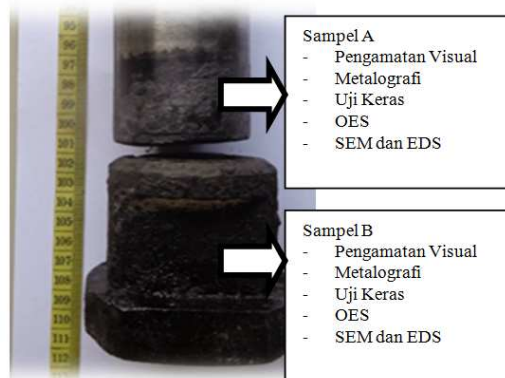
Gambar 1. Posisi *stem* yang patah pada *Gate Valve Class 150*

Stem gate valve terbuat dari baja tahan karat tipe AISI 410. Baja tahan karat tipe AISI 410 adalah baja tahan karat martensitik dengan unsur pepadu yang dominan adalah karbon dan krom. Baja tahan karat tipe AISI 410 dapat bertahan pada lingkungan yang tingkat korosinya rendah. Kandungan karbon maksimum sebanyak 0,15 %berat dan kromium yaitu sebanyak 11,5 – 13,5 %berat. Keberadaan unsur karbon dan kromium bertujuan untuk mendapatkan struktur martensit setelah proses *hardening*^[2]. Baja tahan karat martensitik dapat memiliki rentang kekuatan mekanik yang cukup lebar dengan melakukan proses laku panas yang berbeda. Dengan mengontrol mikrostruktur pada saat proses austenisasi dan

temperisasi akan didapatkan kombinasi yang menarik antara kekuatan mekanik yang tinggi dan ketahanan korosi yang baik. Namun pada saat dilakukan temperisasi pada temperatur 450 - 600 °C kekuatan impak dari baja tahan karat martensitik akan menurun drastis. Fenomena menurunnya kekuatan impak baja tahan karat martensitik pada rentang temperatur 400 - 600 °C dikenal dengan istilah *temper embrittlement*^[3]. Bentuk patahan dari *temper embrittlement* adalah intergranular yang menjalar pada batas butir. Ada beberapa perbedaan pendapat mengenai penyebab utama terjadinya *temper embrittlement*. Ada penelitian yang menyebutkan bahwa *temper embrittlement* disebabkan impuritas berupa presipitat karbida pada batas butir^[4,5], namun ada juga yang menyebutkan bahwa impuritas berupa elemen Pb dan S pada batas butir saat proses temperisasi merupakan penyebab utama terjadinya *temper embrittlement*^[6-7]. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan penyebab patahnya *stem gate valve* dengan beberapa pendekatan antara lain analisa visual, fraktografi, metalografi, uji keras, dan analisa komposisi kimia dengan OES (*optical emission spectroscopy*) maupun EDS (*energy dispersive spectroscopy*).

2. PROSEDUR PERCOBAAN

Material yang akan diuji adalah *stem gate valve* yang mengalami kerusakan berupa patah pada posisi dekat dengan *stem disc*. Untuk menganalisa penyebab terjadinya kegagalan dilakukan serangkaian pengujian. Posisi pengambilan sampel pengujian ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Pengambilan sampel pada komponen *stem gate valve* yang mengalami kerusakan untuk dilakukan beberapa pengujian

Pemeriksaan visual merupakan pengamatan pada permukaan material yang mengalami kerusakan. Pemeriksaan visual dilakukan untuk mengetahui kemungkinan indikasi

penyebab terjadinya kerusakan atau kegagalan/patah pada material *stem gate valve* berdasarkan kondisi permukaan patahan. Dengan pengamatan visual dapat dilihat pola-pola khusus atau tanda-tanda khusus yang disebabkan oleh tipe pembebanan tertentu yang diterima komponen *stem gate valve* sebelum terjadi kegagalan sehingga dapat dilakukan prediksi jenis kegagalan yang dialami komponen untuk selanjutnya dapat dilakukan pengujian yang mengarah pada prediksi awal.

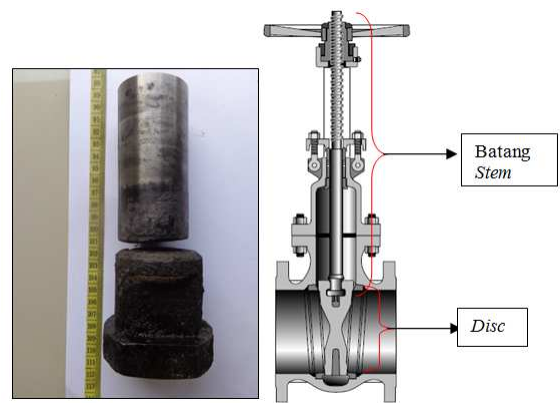
Analisa komposisi kimia dilakukan dengan menggunakan OES dan menggunakan EDS untuk analisa komposisi kimia pada daerah tertentu. Tujuan analisa komposisi kimia adalah untuk mengetahui kesesuaian komposisi kimia material yang mengalami kerusakan dengan standar yang dipersyaratkan. Pengamatan metalografi dilakukan pada dua bagian *stem* yang patah yaitu pada area permukaan patahan dan pada area yang jauh dari patahan. Spesimen yang akan diamati dipotong menggunakan gergaji mekanik kemudian dilakukan *mounting*, *dipoles*, dan dietsa dengan larutan *Kalling's reagent*. Kemudian dilakukan pengamatan dan pemotretan dengan menggunakan mikroskop optik OLYMPUS DP 12.

Pengamatan fraktografi dilakukan pada permukaan patahan terutama bagian atas dari *stem* yang patah (Sampel A). Tujuan dari fraktografi adalah untuk mengetahui ciri-ciri patahan yang terjadi sehingga dapat diketahui kronologis terjadinya kerusakan dan faktor penyebab kerusakan pada *stem gate valve*. Pengamatan fraktografi dilakukan dengan menggunakan alat SEM (*scanning electron microscope*) merek JEOL. Uji keras dilakukan dengan metode *Rockwell* sesuai dengan standar ASTM E 18-98 untuk mengetahui harga kekerasan sebenarnya dari material *stem* yang mengalami kerusakan sehingga dapat dibandingkan dengan harga kekerasan standar yang dipersyaratkan dari material tersebut.

3. HASIL DAN DISKUSI

A. Hasil Pemeriksaan Visual

Berdasarkan hasil pemeriksaan secara visual pada kedua permukaan patahan material *stem gate valve* diketahui bahwa patahan terjadi pada posisi dekat dengan *disc* seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Pada Gambar 3 juga menunjukkan bahwa bidang patahan rata dan tegak lurus arah *stem* yang menandakan patah getas.



Gambar 3. Posisi patahan pada komponen *stem gate valve*

Terdapat area gelap yang menunjukkan patahan lama dan area terang atau kilap yang menunjukkan patahan baru yang ditunjukkan pada Gambar 4. Dari Gambar 4 juga dapat diperkirakan persentase luas permukaan area yang hitam yang merupakan patahan lama sekitar 60%, sedangkan persentase luas permukaan area kilap/terang sekitar 40%. Pada kedua permukaan teramati tidak terjadi deformasi. Deformasi pada bidang patahan dapat diamati dengan adanya tanda berupa garis pantai/*beachmark*. Sedangkan pada permukaan patahan *stem* tidak teramati adanya tanda deformasi berupa garis pantai/*beachmark*. Pada area kilap teramati bekas gesekan antara kedua permukaan patahan dan terjadi sebelum material *stem gate valve* patah total, sedangkan pada area warna hitam menunjukkan material telah teroksidasi karena bersentuhan langsung dengan minyak mentah. Dari ciri-ciri tersebut menunjukkan kegagalan pada *stem gate valve* merupakan patah getas (Gambar 4).



Gambar 4. Permukaan patahan *stem* bagian atas (sampel A) dan bagian bawah (sampel B)

Pada daerah dekat dengan permukaan patahan teramati lekukan sedalam 2 mm berbentuk seperti *fillet* hasil proses pembubutan (Gambar 5), dimana *fillet* seperti ini tidak seharusnya ada pada batang *stem* yang dapat memicu terjadinya kegagalan.



Gambar 5. *Stem* yang patah teramati adanya *fillet*

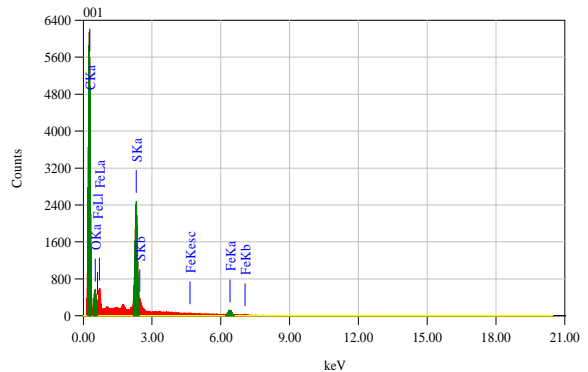
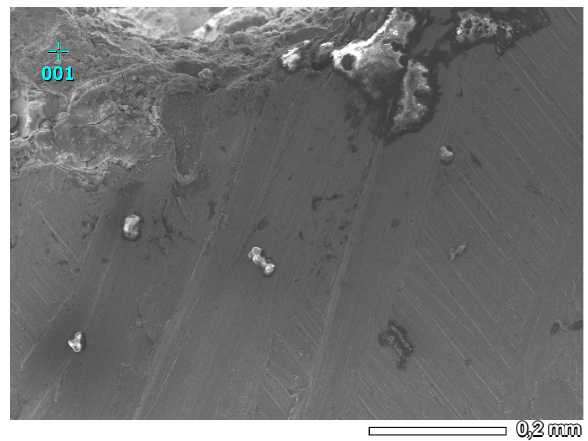
B. Hasil Analisa Komposisi Kimia

Tabel 1 menunjukkan hasil analisa komposisi kimia menggunakan *spark* OES pada patahan atas (sampel A) dan patahan bawah (sampel B). Berdasarkan hasil analisa komposisi kimia diketahui bahwa unsur-unsur yang terkandung pada material *stem gate valve* mendekati komposisi kimia standar SS 410. Akan tetapi kandungan Cr pada material *stem gate valve* yang mengalami kegagalan memiliki komposisi di atas batas toleransi yaitu 13,65-13,67 %berat, dimana standar SS 410 mempersyaratkan kandungan Cr sebesar 11,5-13,5 %berat.

Tabel 1. Komposisi kimia *stem gate valve* (%berat) yang mengalami kerusakan

Elemen	% Berat		AISI 410
	Sampel A	Sampel B	
C	0,12	0,14	Maks 0,15
Si	0,79	0,81	Maks 1,0
S	0,0002	0,0002	Maks 0,03
P	0,0124	0,0117	Maks 0,04
Mn	0,463	0,476	Maks 1,0
Ni	0,164	0,164	Maks 0,50
Cr	13,65	13,67	11,5 – 13,5

Hasil analisa komposisi kimia pada permukaan patahan sampel A menggunakan SEM-EDS dapat dilihat pada Gambar 5 ditandai dengan spot 001. Hasil analisa komposisi kimia menunjukkan unsur yang terkandung pada area hitam (spot 001) terdapat unsur yang dominan berupa karbon sebanyak 73 %berat dan sulfur sebanyak 10 %berat serta oksigen dan besi masing-masing sebanyak 8 dan 9 %berat. Hal ini menunjukkan bahwa minyak mentah yang merendam *stem* telah masuk dan mengendap pada permukaan patahan (Gambar 6).

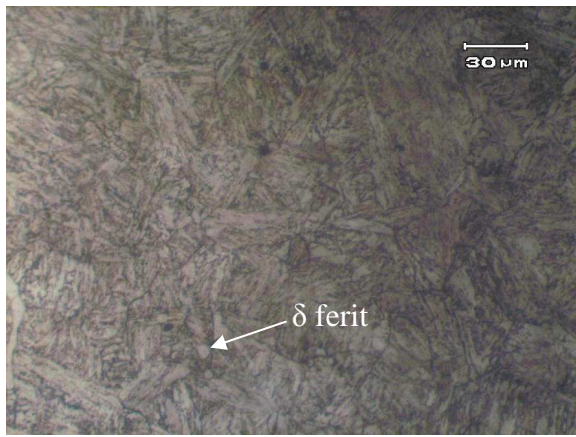


Unsur	% berat
C	73
S	10
O	8
Fe	9

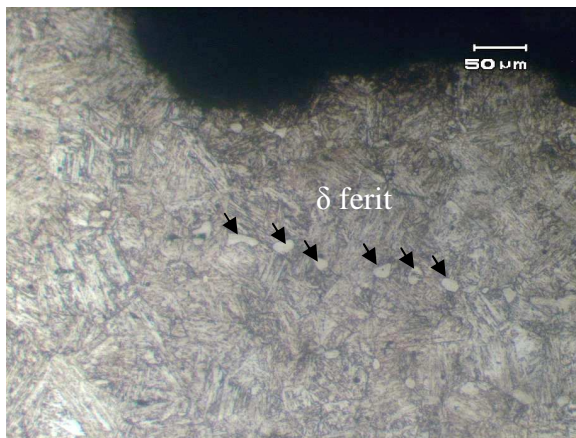
Gambar 6. Hasil SEM EDS permukaan patahan *stem* pada sampel A beserta komposisi unsur (% berat) yang terkandung pada area spot 001

C. Hasil Pengamatan Metalografi

Hasil pengamatan struktur mikro *stem gate valve* dengan mikroskop optik OLYMPUS DP 12 dapat dilihat pada Gambar 7. Dari gambar tersebut menunjukkan *stem gate valve* memiliki struktur martensit *temper* yang mengindikasikan *stem gate valve* merupakan material yang telah mengalami proses *quenching* dan *tempering*. Batas butir asutenit juga teramati pada Gambar 7 dan 8. Struktur mikro *stem gate valve* homogen pada bagian tengah maupun bagian tepi dan tidak teramati adanya sambungan (Gambar 8). Pada Gambar 7 dan 8 juga teramati adanya fasa delta ferit. Fasa delta ferit memiliki struktur BCC dan terbentuk pada temperatur 1400-1500 °C. Fasa delta ferit ini ada pada proses pembuatan baja martensitik dimana ketika baja tahan karat 13Cr dengan kandungan karbon sekitar 0,1% dipanaskan sampai temperatur austenitik lalu didinginkan secara cepat^[2].



Gambar 7. Struktur mikro *stem* bagian tengah dengan OM, fasa yang terbentuk adalah martensit temper. Etsa Kalling's reagent



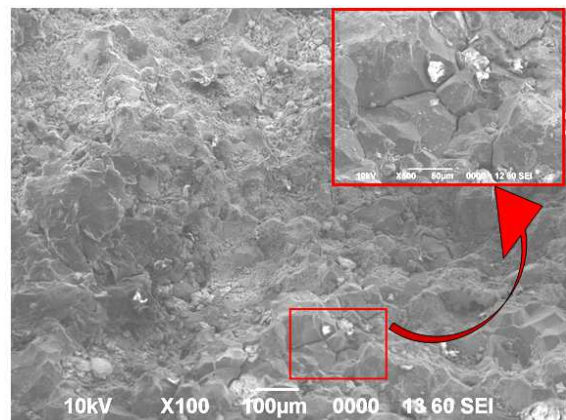
Gambar 8. Struktur mikro *stem* bagian tepi dengan OM, fasa yang terbentuk martensit temper. Etsa Kalling's reagent

D. Hasil Analisa Fraktografi

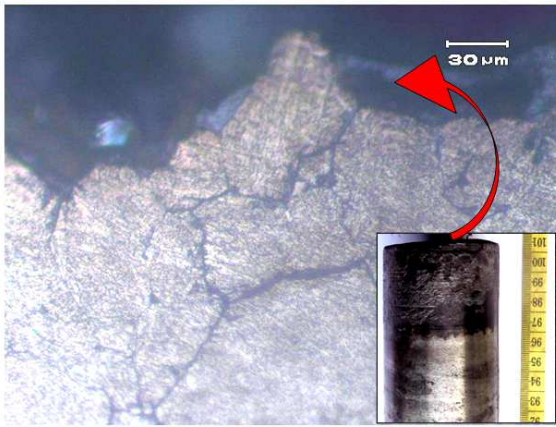
Gambar 9 menunjukkan hasil pengamatan fraktografi pada permukaan patahan *stem gate valve* dari sampel A dengan menggunakan SEM. Pada Gambar 9 teramati *intergranular crack*, dimana area ini diperbesar dan ditunjukkan dalam foto sisipan pada gambar tersebut dan ditandai dengan kotak merah. *Intergranular crack* adalah jenis patahan berupa retak yang menjalar pada batas butir dimana dalam penelitian ini retakan menjalar pada batas butir austenit. Pada baja martensitik, *intergranular crack* menandakan terjadinya fenomena *temper embrittlement*^[3]. *Temper embrittlement* merupakan fenomena menurunnya kekuatan impak baja paduan ketika dilakukan proses *tempering* pada temperatur 400 – 600 °C. Adanya impuritas pada batas butir dipercaya sebagai penyebab dari *temper embrittlement*^[8,9]. Unsur- unsur dari grup IV-IV pada tabel periodik seperti Si, Ge, Sn, P, As, Sb, S, Se, dan Te merupakan unsur-unsur penyebab *embrittlement* yang umum. Namun penelitian yang dilakukan oleh

G. Chakraborty^[10] dengan menggunakan alat AES (*auger electron spectroscopy*), unsur P dan S tidak terdeteksi pada batas butir. Pada penelitian tersebut *temper embrittlement* cenderung disebabkan oleh adanya karbida Fe_2C dan $M_{23}C_6$ pada temperatur tempering 550 – 650 °C. Hal ini juga dikuatkan oleh penelitian Si Yuan Liu^[11] bahwa pada proses tempering baja martensitik akan terbentuk karbida $M_{23}C_6$ pada temperatur 500 dan 600 °C dengan ukuran yang berbeda. Pada 500 °C akan terbentuk karbida $M_{23}C_6$ dengan ukuran nano sedangkan pada temperatur 600 °C akan terbentuk $M_{23}C_6$ dengan ukuran mikron atau sub mikron. Isfahani^[12] juga menemukan kasus yang serupa pada baja AISI 420 dimana pada rentang temperatur tempering 500 – 700 °C terbentuk karbida $M_{23}C_6$ ^[12].

Hasil uji keras material *stem* sampel B memiliki kekerasan rata-rata 33,6 HRC sedangkan nilai kekerasan rata-rata sampel A 30,5 HRC. Menurut Dieter^[8] *temper embrittlement* tidak terlalu berpengaruh terhadap harga kekerasan dan kuat tarik material, namun menurut Isfahani^[12] ketika tempering pada temperatur 400 °C akan terbentuk karbida M_7C_3 yang akan meningkatkan kekerasan, sedangkan tempering pada temperatur 500 °C akan terbentuk karbida $M_{23}C_6$ yang akan menurunkan harga kekerasan dari baja. Jika dibandingkan dengan grafik kekerasan Isfahani^[12] maka hasil harga kekerasan *stem gate valve* sama dengan harga kekerasan baja martensitik AISI 420 ketika dilakukan tempering pada temperatur 600 °C yaitu 30 HRC. Harga kekerasan ini lebih rendah jika dilakukan tempering pada rentang temperatur 200 - 500 °C yaitu 40-50 HRC. Transformasi dari karbida M_7C_3 menjadi $M_{23}C_6$ menyebabkan harga kekerasan dari baja AISI 420 menurun.



Gambar 9. Foto permukaan patahan material *stem* sampel B dengan SEM. *Intergranular crack* teramati pada permukaan patahan



Gambar 10. Foto permukaan *stem* yang patah pada posisi melintang dengan OM, fasa yang terbentuk martensit temper. Etsa *Kalling's* reagent

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan terhadap *stem gate valve* yang patah dapat disimpulkan bahwa material *stem* terbuat dari baja tahan karat tipe SS 410. Struktur mikro *stem gate valve* adalah martensit temper yang menandakan material telah dilakukan proses *tempering*. Fraktografi patahan menunjukkan material *stem* mengalami patah getas yang diakibatkan oleh temper *embrittlement* pada saat proses laku panas. Hal ini ditandai dengan *intergranular crack* yang diikuti oleh adanya *secondary crack*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada teknisi laboratorium Bapak To'at Nursalam, Bapak Sugandi, Bapak Rahmat, dan Bapak Septian Adi Chandra yang telah membantu dalam proses pengujian. Penulis juga mengucapkan terimakasih kepada Bapak Budi Priyono.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Christopher Dickenson, "Valve, piping and pipeline handbook," *Elsevier Advance Technology*, 3rd Edition, pp. 3-26, 1999.
- [2] ASM Handbook vol. 1, "Properties and selection irons, steels, and high performance alloys," 1990.
- [3] K. Chandra, Vivekanand Kain, N. Srinivasan, I. Samajdar, A.K. Balasubrahmanian, "Temper embrittlement and corrosion behaviour of martensitic stainless steel 420,"

Advanced Materials Research., Vol. 794, pp. 757-765, 2013.

- [4] G.V.Prabhu Gaunkar, A.M. Huntz, P. Lacombe, "Role of carbon in embrittlement phenomena of tempered martensitic 12Cr-O-15%C steel," *Metal Science*., vol. 14, Iss. 7, pp. 241-252, 1980.
- [5] S.K. Bhambri, "Intergranular fracture in 13wt% chromium martensitic stainless steel," *Journal of Material Science*., vol. 21, pp. 1741-1746, 1986.
- [6] Yang Gang, Wang Chang, Liu Xin-quan, Liu Zheng-dong, "Embrittlement mechanism due to slow cooling during quenching for M152 martensitic heat resistant steel," *Journal of iron and steel research international*., vol. 17 6, pp. 60-66, 2010.
- [7] R. Guiliou, M. Guttman, Ph. Dumoulin, "Role of molybdenum in phosphorousinduced temper embrittlement of 12% Cr martensitic stainless steel," *Materials Science*., vol.15, pp. 63-72. 1981.
- [8] G.E. Dieter, "Mechanical metallurgy SI metric edition," *McGraw-Hill Book Company*, 1998.
- [9] C.L. Briant, S.K. Banerji, "Intergranular failure in steel: the role of grain boundary composition," *International metals reviews*., vol. 23, pp. 164-199. 1978.
- [10] G Chakraborty, CR Das, SK Albert, AK Bhaduri, V.T Paul, G. Panneerselvam, A. Dasgupta, "Study on tempering behaviour of AISI 410 stainless steel," *Materials Characterization*., vol. 100, pp. 81-87, 2015.
- [11] SY Lu, KF Yao, YB Chen, MH Wang, XY Ge, "Influence of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance of 13 Wt Pct Cr-Type martensitic stainless steel," *Metallurgical and Materials Transactions A*., vol. 46, pp. 6090-6102, 2015.
- [12] A.N. Isfahany, H. Saghafian, G. Borhani, "The effect of heat treatment on mechanical properties and corrosion behaviour of AISI420 martensitic stainless steel," *Journal of Alloys and Compounds*., vol. 509, pp. 3931-3936, 2011.



PROSES REDUKSI SELEKTIF BIJIH NIKEL LIMONIT MENGGUNAKAN ZAT ADITIF CaSO_4

Wahyu Mayangsari* dan Agus Budi Prasetyo

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI
Gedung 470, Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan
E-Mail: * wahy035@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 11-01-2016, revisi tanggal : 12-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Intisari

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kondisi optimum pada proses reduksi selektif bijih nikel limonit menggunakan zat aditif CaSO_4 dan diikuti dengan pemisahan magnetik untuk mendapatkan peningkatan kadar nikel. Proses reduksi selektif dilakukan pada rentang suhu 800 - 1100 °C, waktu reduksi 1 - 4 jam, serta penambahan reduktor dan aditif 5% - 20%. Preparasi bijih nikel limonit dilakukan dengan pemanasan bijih dalam oven, pengecilan ukuran dan pengayakan untuk mendapatkan bijih dengan ukuran lolos 100 mesh. Kemudian dilakukan pencampuran bijih nikel limonit dengan reduktor dan aditif. Campuran bijih nikel limonit kemudian direduksi dalam *muffle furnace carbolite* pada suhu dan waktu tertentu. Hasil reduksi kemudian ditimbang dan dikonsentrasikan menggunakan proses pemisahan magnetik dan hasilnya dianalisis dengan metode AAS (*atomic absorption spectrometry*) untuk mengetahui kadar Ni pada konsentrat. Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reduksi, peningkatan kadar Ni dan metalisasi logam Ni semakin tinggi, dengan terbentuknya logam Ni yang terpisah dari logam Fe. Hal yang sama juga terjadi jika waktu reduksi semakin lama. Namun, semakin banyak penambahan reduktor pada campuran reduksi, peningkatan kadar Ni semakin kecil. Penambahan CaSO_4 dapat meningkatkan kadar nikel namun belum memberikan kecenderungan hasil yang baik. Peningkatan kadar Ni tertinggi yang didapatkan adalah 2,44%. Direkomendasikan untuk menggunakan suhu reduksi 1100 °C, waktu reduksi 1 jam, penambahan reduktor 10% dan penambahan aditif CaSO_4 20%.

Kata Kunci: Bijih nikel limonit, Reduksi selektif, Zat aditif, CaSO_4 , Reduktor, Pemisahan magnetik

Abstract

This research aims to determine the optimum selective reduction conditions process of limonite nickel ore using additives CaSO_4 and followed by magnetic separation to improve the nickel content. The selective reduction process was carried out at temperature range of 800 – 1100 °C, 1-4 h of reduction time, and the addition of the reducing agent and additives 5% - 20%. Limonite nickel ore was prepared by heating the ore inside the oven, size reduction and sieving to get ore with size under 100 mesh. Then, limonite nickel ore was mixed with reducing agent and additive. In addition, the limonite nickel ore which was mixed with the reducing agent and additive, was reduced in muffle furnace carbolite at certain temperature and time. Reduction result was weighed and concentrated by magnetic separation process, and the result was analysed by AAS (atomic absorption spectrometry) to determine of Ni contents in concentrates. The results showed that the higher a reduction temperature, Ni content and metallization of Ni was improved with the formation of Ni metal which separated from the Fe metal. The similar result was found with longer of reduction time. On the contrary, the higher an addition of reducing agent in the reduction mixture, the Ni content decreased slightly. The addition of CaSO_4 can increasing the nickle content but it was not given the tendency for the good results. The highest increasing of nickel contents i.e. 2.44% was achieved at 1100 °C of reduction temperature, 1 h of reduction time, 10% addition of reducing agent and 20% addition of CaSO_4 additive. The recommended reduction temperature are 1100 °C for 1 h of reduction time, with 10% addition of reducing agent and 20% addition of CaSO_4 additive.

Keywords: Limonite nickel ore, Selective reduction, Additive, CaSO_4 , Reducing agent, Magnetic separation

1. PENDAHULUAN

Nikel merupakan logam yang penting dan mempunyai banyak kegunaan. Penggunaan nikel sangat beragam, baik nikel primer (produk nikel yang berasal dari pemrosesan bijih nikel) maupun nikel sekunder (produk nikel yang berasal dari pemrosesan nikel primer). Sebanyak 48% nikel primer digunakan untuk produksi baja tahan karat (*stainless steel*) dan baja paduan, 39% digunakan untuk produksi paduan non logam (*nonferrous alloy*) dan *superalloy* dan 10% untuk elektroplating. Sedangkan untuk nikel sekunder, 30% digunakan untuk transportasi, 14% digunakan untuk produksi produk-produk metal, 12% untuk peralatan elektronik, 10% digunakan pada industri petroleum, dan masing-masing 8% digunakan pada industri kimia, konstruksi, peralatan rumah tangga dan industri mesin^[1].

Berdasarkan pembentukannya, bijih nikel diklasifikasikan menjadi dua, yaitu sulfida dan laterit. Jenis sulfida terbentuk ribuan meter di bawah permukaan bumi oleh reaksi sulfur dengan batuan yang mengandung nikel. Jenis laterit terbentuk dalam waktu yang lama sebagai hasil pelapukan batuan yang mengandung nikel dan menghasilkan nikel yang terdeposit lagi pada pembentukan oksida atau silikat^[2]. Beberapa jenis nikel laterit antara lain adalah limonit, asbolit: (1 - 1,70% Ni, 0,10 - 0,20 % Co), nontronit: (1 - 5% Ni, 0,05 % Co), serpentin: (1,50 - 10% Ni, 0,05 - 0,10 % Co) dan garnierit: (10 - 20% Ni, 0,05 - 0,10 % Co)^[3].

Menurut Dalvi, dkk.^[3], sekitar 70% cadangan bijih nikel dunia adalah laterit dan 30% adalah sulfida, sedangkan produksi nikel dunia sebesar 60% berasal dari sulfida dan sisanya berasal dari laterit. Bijih nikel laterit yang mempunyai cadangan lebih banyak, perlu dimanfaatkan secara maksimal, karena cadangan bijih nikel sulfida yang digunakan sebagai bahan baku terus menurun secara signifikan^[4]. Penurunan cadangan nikel kadar tinggi menyebabkan penggunaan bijih nikel kadar rendah, khususnya yang mengandung Ni kurang dari 2% mulai diperhatikan^[5] karena berpotensi menjadi bahan baku produksi nikel di masa depan.

Indonesia merupakan negara dengan cadangan nikel laterit nomor 4 terbesar di dunia, yaitu sekitar 12% cadangan nikel dunia^[3]. Sumber daya nikel Indonesia tersebar di Sulawesi, Kalimantan, Maluku dan Papua dengan kandungan unsur nikel rata-rata 1,45%^[6]. PT. Weda Bay telah melakukan penyelidikan cadangan sumber daya mineral

nikel di Halmahera, Maluku Utara. Dari data yang diperoleh oleh PT. Weda Bay diketahui bahwa cadangan nikel laterit halmahera pada tahun 2011 adalah sebesar 7007 Kt Ni dengan kadar Ni rata-rata 1,50%^[7]. Bijih dengan kadar Ni > 1,50% sudah dimanfaatkan, tetapi bijih dengan kadar Ni < 1,50% belum dilakukan pengolahan lebih lanjut, hanya digunakan untuk reklamasi saja, padahal berpotensi untuk menjadi bahan baku produksi nikel dengan pemrosesan lebih lanjut untuk meningkatkan kadar Ni tersebut. Untuk itu perlu dilakukan penelitian untuk mengetahui proses yang tepat dan optimum dalam pemrosesan bijih nikel limonit Halmahera.

Pemrosesan nikel laterit membutuhkan energi yang intensif, biasanya nikel laterit langsung dilebur untuk menghasilkan ferronikel kadar rendah dengan jumlah *slag* yang banyak^[4]. Proses secara pirometalurgi hanya dapat menghasilkan nikel dengan kadar 1,50%, sedangkan rata-rata kadar nikel laterit dunia sekitar 1,45% sehingga pirometalurgi secara konvensional tidak efektif^[4]. Metalurgi ekstraksi biasanya digunakan untuk *recovery* nikel dari laterit, termasuk reduksi *roasting* yang diikuti dengan ammonia *leaching* atau HPL (*high pressure leaching*) dengan asam sulfat. Namun proses *leaching* dapat menimbulkan masalah lingkungan dan kesehatan serta dapat meningkatkan biaya produksi^[8]. Kim dkk.^[8] telah melakukan penelitian untuk meningkatkan kadar nikel laterit dengan proses kalsinasi pada suhu 500 °C selama 1 jam yang diikuti dengan pemisahan magnetik. Dengan proses tersebut, kadar Ni dapat ditingkatkan dari 1,50% menjadi sekitar 2,90% dengan *recovery* sekitar 48%. Zhu dkk.^[9] telah melakukan penelitian untuk meningkatkan kadar nikel dengan proses reduksi selektif yang ditambahkan aditif CaSO₄ pada suhu 1100 °C selama 1 jam dan diikuti dengan pemisahan magnetik, peningkatan kadar Ni yang didapatkan mencapai 6,01% dan *recovery* 92,10%. Bijih nikel yang digunakan adalah bijih nikel campuran, nikel limonit (Ni = 0,97%) dan saprolit (Ni = 1,42%). Dari penelitian-penelitian yang sudah dilakukan diketahui bahwa komposisi bijih serta kondisi proses berpengaruh dalam peningkatan kadar Ni pada bijih nikel. Selain itu, penambahan aditif CaSO₄ juga berpengaruh dalam peningkatan kadar Ni pada bijih nikel, sehingga reduksi selektif lebih dipilih daripada kalsinasi.

Pada penelitian ini, nikel laterit jenis limonit dari Halmahera, Maluku Utara yang belum dilakukan pengolahan digunakan dan diproses

dengan reduksi selektif menggunakan aditif CaSO_4 , diikuti dengan pemisahan magnetik metode basah. Pada proses reduksi selektif, struktur kristal Fe yang merupakan komponen magnetik diubah menjadi komponen non-magnetik, juga komponen-komponen magnetik lain yang terkandung pada bijih laterit sehingga selektivitas nikel dapat ditingkatkan^[8]. Ukuran partikel nikel menjadi lebih besar karena adanya proses metalisasi logam Ni dan terpisahnya logam Ni dari Fe, sehingga dapat memudahkan proses pemisahan magnetik antara konsentrat dan hasil *tailing*. Dari penelitian ini akan didapatkan kondisi optimum proses reduksi selektif dengan aditif CaSO_4 untuk meningkatkan kadar nikel pada bijih nikel limonit Halmahera.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

A. Preparasi

Penelitian ini menggunakan bijih nikel laterit jenis limonit yang berasal dari Halmahera, Maluku Utara. Bijih nikel harus dipreparasi terlebih dahulu agar didapatkan bijih yang seragam dengan luas permukaan yang lebih besar. Preparasi bijih dilakukan dengan mengeringkan bijih nikel menggunakan oven pada suhu $110\text{ }^\circ\text{C}$ selama 12 jam, dilanjutkan dengan mengecilkan ukurannya menggunakan *crusher*, menghaluskan dengan menggunakan *diskmill* dan kemudian melakukan pengayakan dengan ayakan 100 mesh untuk mendapatkan bijih yang lolos pada ayakan 100 mesh. Ukuran partikel yang kecil memungkinkan terpisahnya Fe dan Ni secara fisik, namun ukuran partikel yang terlalu kecil dapat memberikan masalah pada distribusi panas karena tidak ada rongga pada bijih untuk pendistribusian panas, sehingga pada penelitian ini dipilih ukuran lolos 100 mesh. Karakterisasi bijih nikel limonit yang telah dipreparasi dilakukan dengan analisis XRF (*x-ray fluorescence*) untuk mengetahui komposisi bijih secara kualitatif (komponen-komponen yang terkandung) dan kuantitatif (kadar atau besarnya komponen-komponen yang terkandung) serta analisis XRD (*x-ray diffraction*) untuk mengetahui komposisi metal bijih nikel limonit. Berdasarkan analisis XRF, komposisi bijih nikel limonit dapat dilihat pada Tabel 1.

Berdasarkan hasil analisis XRD (Gambar 8) pada sudut 2θ , komposisi dari bijih nikel limonit yang digunakan antara lain adalah silikon dioksida (SiO_2), gutit ($\text{FeO}(\text{OH})$),

trevorit (NiFe_2O_4), hematit (Fe_2O_3), lizardit ($\text{Mg, Fe}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) dan wustit (FeO).

Reduktor yang digunakan adalah batubara jenis *subbituminous* yang telah dikarakterisasi dengan analisis proksimat, dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 dapat diketahui bahwa batubara jenis *subbituminous* mempunyai kandungan karbon dan CV (*caloric value*) relatif tinggi yang berpengaruh pada hasil proses reduksi selektif. Reduktor yang digunakan perlu dipreparasi terlebih dahulu agar ukuran butirnya seragam dengan bijih nikel yang digunakan sehingga memudahkan proses pencampuran. Preparasi reduktor dilakukan dengan mengecilkan ukuran, yaitu digerus menggunakan *crusher*, dilanjutkan penghalusan dengan *disk mill* kemudian dilakukan pengayakan dengan ayakan 100 mesh untuk mendapatkan ukuran reduktor yang lolos pada ayakan 100 mesh. Zat aditif yang digunakan adalah CaSO_4 p.a.

Tabel 1. Komposisi bijih nikel limonit

Ni	1,11%	SiO_2	14,84%
Fe	48,68%	Al_2O_3	4,63%
MnO	1,4%	CoO	0,2%
MgO	3,04%	Cr_2O_3	1,56%
CaO	0,12%	Lainnya	3,55%

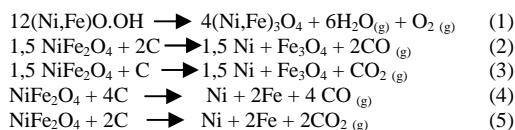
Tabel 2. Hasil analisis proksimat batubara subbituminus

VM (%)	Ash (%)	Fixed Carbon (%)	S (%)	Moisture (%)	CV (Cal/g)
36,26	14,39	36,92	0,91	14,4	6047

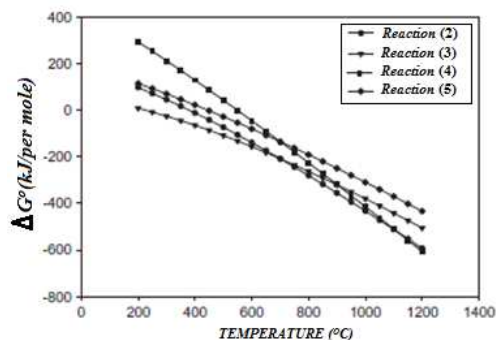
B. Reduksi Selektif dan Pemisahan Magnet

Reduksi selektif dilakukan pada *muffle furnace carbolite*. Kim dkk.^[8] telah melakukan penelitian pengaruh suhu kalsinasi terhadap derajat metalisasi dengan melakukan kalsinasi pada bijih nikel laterit kadar rendah pada suhu ambient hingga $1000\text{ }^\circ\text{C}$ selama 1 jam, kemudian mengukur derajat metalisasi Ni. Dari penelitian tersebut diketahui bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi, derajat metalisasi Ni akan turun hingga suhu $600\text{ }^\circ\text{C}$ dan setelah itu meningkat tajam dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Hal yang serupa diperkirakan terjadi pada proses reduksi selektif, yang mana pada suhu lebih dari $600\text{ }^\circ\text{C}$, derajat metalisasi Ni akan semakin meningkat.

Berdasarkan Pickles C.A., dkk.^[10], reaksi yang terjadi pada reduksi selektif bijih nikel limonit dengan kandungan utama gutit adalah sebagai berikut:



Gambar 1 merupakan grafik energi Gibbs sebagai fungsi suhu dengan data yang didapatkan dari Roine^[10] untuk reaksi (2) – (5). Dari Gambar 1 dapat diketahui bahwa reaksi (2) – (5) pada suhu di atas 600 °C menghasilkan $\Delta G < 0$, yang berarti reaksi dapat terjadi^[13]. Berdasarkan hasil penelitian Kim dkk.^[8] dan Pickles C.A., dkk.^[10] maka pada penelitian ini ditetapkan suhu reduksi 800 – 1100 °C. Metalisasi terjadi pada kurun waktu tertentu, untuk dapat mengetahui waktu reduksi yang optimum untuk metalisasi, maka ditetapkan variabel waktu 0,5; 1; 2; dan 4 jam.



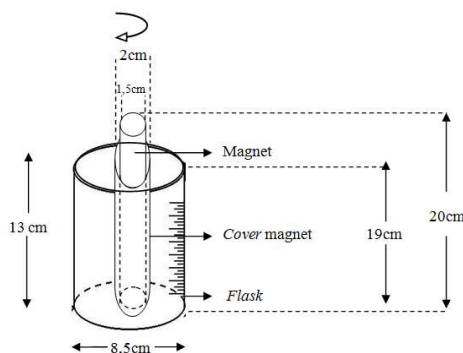
Gambar 1. Hubungan energi Gibbs standar dengan suhu reduksi untuk reaksi (2) – (5). Data didapatkan dari Roine^[10]

Penambahan reduktor berkaitan dengan reaksi karbotermik yang bertujuan untuk menghilangkan oksida pada bijih sehingga terbentuk metal. Penentuan jumlah penambahan reduktor adalah lebih dari dan kurang dari kebutuhan stoikiometri pada reaksi (2) karena mempunyai ΔG yang paling kecil. Jumlah penambahannya ditetapkan sebesar 2,5; 5; 7,5 dan 10 gram untuk setiap 50 gram bijih nikel limonit yang digunakan atau 5; 10; 15 dan 20% dari massa bijih nikel limonit yang digunakan.

Penambahan aditif CaSO_4 bertujuan agar metal Fe dapat bereaksi dengan sulfur dari CaSO_4 . Berdasarkan penelitian Zhu dkk.^[9], CaSO_4 terdekomposisi menjadi $\text{S}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, dan CaO , sehingga terbentuk FeS dan terpisah sebagai *tailing*. Selain itu, CaO hasil dekomposisi akan bereaksi dengan SiO_2 dan FeO pada bijih nikel limonit membentuk kirstenit (CaFeSiO_4) yang mempercepat

terbentuknya fayalit^[9]. Jumlah penambahan aditif CaSO_4 ditetapkan sebesar 2,5 gram, 5 gram, 7,5 gram dan 10 gram untuk setiap 50 gram bijih nikel limonit yang digunakan atau 5%, 10%, 15% dan 20% dari massa bijih nikel limonit yang digunakan.

Hasil reduksi kemudian dilakukan penimbangan dan pemisahan magnetik yang menghasilkan konsentrat dan *tailing*. Pemisahan magnetik dilakukan secara manual menggunakan magnet dengan metode basah, hasil reduksi ditambahkan aquades, dilakukan pengadukan dan pemisahan magnetik, komponen magnetik menempel pada alat pemisahan magnetik dan partikel non magnetik tidak menempel pada magnet, sehingga didapatkan konsentrat dan *tailing* yang terpisah. Skema alat dapat dilihat pada Gambar 2. Kekuatan magnet tidak divariasikan dalam penelitian ini karena pemisahan magnetik disini bertujuan untuk memisahkan konsentrat dan *tailing* secara menyeluruh dari hasil reduksi selektif yang dilakukan sebelumnya. Secara garis besar, proses dapat dilihat pada diagram alir Gambar 3.



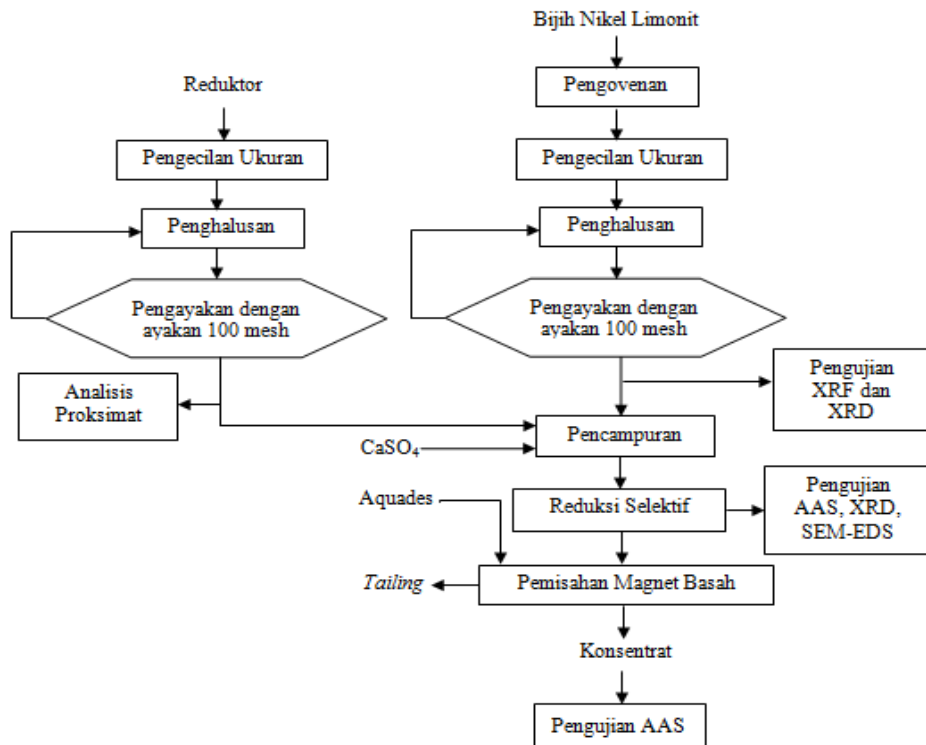
Gambar 2. Skema alat pemisahan magnetik

C. Karakterisasi dan Pengukuran

Karakterisasi dan pengukuran dengan pengujian AAS (*atomic absorption spectrophotometer*) dilakukan pada hasil reduksi selektif dan konsentrat hasil pemisahan magnetik. Pengujian XRD untuk mengetahui metalisasi dan SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*) untuk mengetahui perubahan morfologi, ukuran partikel dan persebaran setelah reduksi dilakukan pada hasil reduksi selektif. Pengujian AAS dilakukan pada hasil reduksi dan konsentrat hasil pemisahan magnetik untuk mengetahui peningkatan kadar Ni setelah dilakukan reduksi selektif dan pemisahan magnetik. Selain itu persen reduksi dan *recovery* pemisahan magnetik dihitung dengan rumus berikut:

$$\text{Persen reduksi (x)} = \frac{[\text{massa (x).kadar(x)}]_{\text{hasil reduksi}}}{[\text{massa (x).kadar(x)}]_{\text{sebelum reduksi}}} \times 100\%$$

$$\text{Recovery (x)} = \frac{[\text{massa (x).kadar(x)}]_{\text{konsentrat}}}{[\text{massa (x).kadar(x)}]_{\text{konsentrat}}} \times 100\%$$



Gambar 3. Diagram alir proses pengolahan bijih nikel limonit

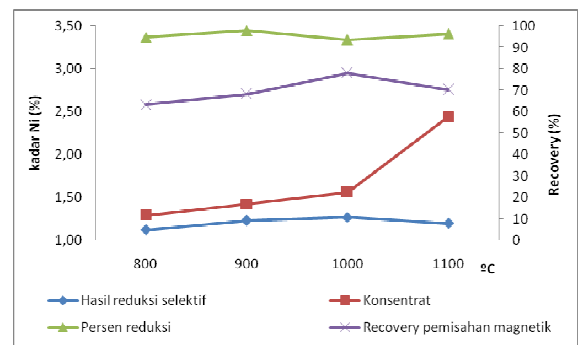
3. HASIL DAN DISKUSI

A. Pengaruh Suhu dan Waktu Reduksi terhadap Hasil Reduksi Selektif Nikel Limonit dan Proses Pemisahan Magnetik

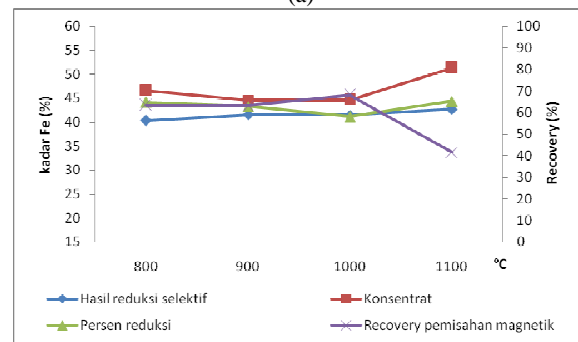
Reduksi dilakukan dengan mencampur bijih nikel limonit dan reduktor serta aditif CaSO_4 pada variabel suhu 800, 900, 1000 dan 1100 °C selama 1 jam dan untuk variabel waktu, campuran direduksi selama 0,5; 1,0; 2,0; dan 4,0 jam pada suhu 1000 °C. Penambahan reduktor dan aditif masing-masing adalah 5 gram/50 gram bijih nikel limonit yang digunakan untuk masing-masing variabel. Hasil reduksi ditimbang, diambil sebagian untuk dilakukan pemisahan magnetik dan sisanya untuk pengujian. Konsentrat hasil pemisahan magnetik kemudian dilakukan pengujian AAS untuk mengetahui kadar Ni pada konsentrat, sehingga dapat diketahui peningkatan kadar Ni pada bijih nikel laterit jenis limonit yang telah diproses.

Dari Gambar 4(a) dapat diketahui bahwa setelah reduksi terjadi peningkatan kadar Ni hingga 1,27% pada rentang suhu reduksi 800 – 1100 °C, dan setelah dilakukan pemisahan magnetik pada hasil reduksi, terjadi peningkatan kadar Ni pada konsentrat hingga 2,44%, sehingga dapat diketahui bahwa reduksi selektif

yang diikuti dengan pemisahan magnetik dapat meningkatkan kadar Ni^[11].



(a)



(b)

Gambar 4. Grafik pengaruh suhu reduksi terhadap; (a) kadar Ni, (b) kadar Fe

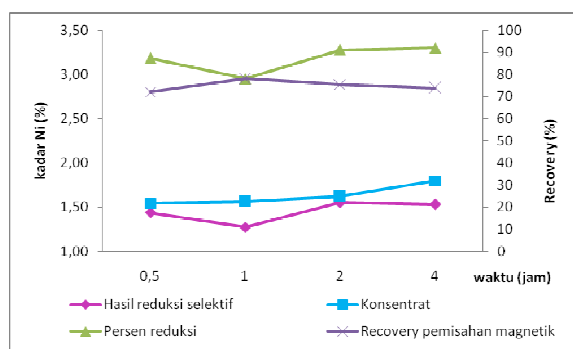
Peningkatan kadar Ni dari hasil reduksi selektif mencapai hasil terbaik pada suhu reduksi 1000 °C, sebesar 1,27%, sedangkan peningkatan kadar Ni pada konsentrat hasil pemisahan magnetik mencapai hasil terbaik tidak pada hasil reduksi suhu 1000 °C melainkan pada hasil reduksi suhu 1100 °C, sebesar 2,44%, seharusnya tidak terjadi perubahan jumlah Ni hasil reduksi dengan hasil pemisahan magnetik karena terbentuknya logam Ni adalah ketika proses reduksi selektif, pemisahan magnetik hanya memisahkan komponen-komponen magnetik yang terbentuk selama reduksi selektif dengan komponen-komponen bukan magnetik sehingga selektivitas Ni meningkat. Perbedaan suhu yang memberikan peningkatan kadar Ni tertinggi bisa terjadi karena pada suhu reduksi 1100 °C logam Ni terlepas dari Fe, sedangkan pada suhu reduksi 1000 °C, logam Ni masih terikat dengan Fe dalam bentuk kamasit dan logam yang terbentuk pada suhu reduksi 1100 °C lebih banyak daripada suhu reduksi 1000 °C (Gambar 8). Selain itu, berhubungan pula dengan persen reduksi dan *recovery*. Persen reduksi dan *recovery* dipengaruhi oleh massa perolehan hasil reduksi dan pembentukan logam selama reduksi. Semakin tinggi suhu reduksi, memberikan kecenderungan persen reduksi dan *recovery* yang semakin besar. Namun persen reduksi pada hasil reduksi suhu 1000 °C yang mempunyai kadar Ni tertinggi, memberikan persen reduksi terkecil, yaitu 93,95%. Hal tersebut dapat terjadi karena massa perolehan hasil reduksi selektif pada suhu 1000 °C lebih sedikit dari massa perolehan variabel suhu yang lain. Sedangkan pada pemisahan magnetik, *recovery* yang didapatkan adalah 63,29% - 78,06% dengan hasil *recovery* terkecil pada variabel suhu reduksi 1100 °C. Hal tersebut dapat terjadi karena semakin tinggi suhu reduksi, massa *tailing* semakin banyak, sehingga meskipun peningkatan kadar Ni tertinggi diperoleh dengan suhu reduksi 1100 °C, *recovery* yang diperoleh kecil. Menurut O'Connor, dkk.^[12], peningkatan suhu akan mengurangi porositas bijih, sehingga luas permukaan bijih menurun yang disebabkan oleh inklusi nikel pada rekristalisasi oksida besi, sehingga *recovery* menurun. Dalam penelitian ini, tidak dilakukan pengukuran luas permukaan bijih hasil reduksi, namun dapat didekati dengan hasil analisis SEM-EDS, yaitu dengan ukuran partikel yang semakin besar seiring dengan meningkatnya suhu reduksi, dan dengan meningkatnya ukuran partikel, maka luas permukaan semakin kecil, sehingga penurunan *recovery* yang terjadi sesuai dengan hasil

penelitian yang dilakukan O'Connor, dkk.^[12]. Pada konsentrat hasil pemisahan magnetik, peningkatan kadar Ni meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reduksi. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Zhu D.Q., dkk.^[9] bahwa semakin tinggi suhu reduksi, peningkatan kadar Ni juga semakin tinggi. Berdasarkan kinetika, semakin tinggi suhu akan meningkatkan derajat metalisasi^[9]. Dari Gambar 1 dapat diketahui bahwa semakin tinggi suhu, ΔG semakin kecil, yang berarti semakin reaktif^[13], sehingga pembentukan logam Ni semakin tinggi.

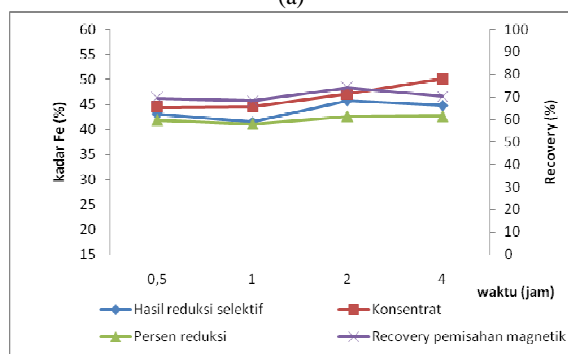
Dari Gambar 4(b) dapat diketahui bahwa pada hasil reduksi selektif, kadar Fe semakin meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reduksi pada 800 – 1100 °C, yaitu 40,31% - 42,69%. Meskipun demikian, kadar Fe setelah reduksi selektif lebih kecil daripada kadar Fe pada bijih nikel limonit yang mempunyai kadar 48,68%. Terjadi penurunan kadar Fe dari sebelum dan sesudah reduksi, namun setelah dilakukan pemisahan magnetik, terjadi peningkatan kadar Fe hingga 51,36% pada variabel suhu reduksi 1100 °C. Hal tersebut sesuai dengan data persen reduksi yang menunjukkan kecenderungan yang semakin kecil seiring dengan meningkatnya suhu reduksi, meskipun pada hasil reduksi suhu 1100 °C persen reduksi kembali naik hingga 65,27% sebagai indikasi bertambahnya jumlah Fe karena pada suhu 1000 °C dan 1100 °C logam Fe mulai terlepas dari magnetit (Gambar 8). Pada hasil pemisahan magnetik, *recovery* cenderung naik hingga 68,28% dan terjadi penurunan hingga 41,51% pada variabel suhu 1100 °C. *Recovery* yang naik dapat terjadi karena adanya peningkatan kadar Fe konsentrat. Sedangkan pada variabel suhu 1100 °C, terjadi penurunan *recovery* karena massa perolehan konsentrat yang hampir 0,5 kali dari massa perolehan pada variabel suhu yang lain. Hal tersebut dapat terjadi karena metalisasi semakin baik sehingga oksida semakin berkurang dan mempengaruhi massa konsentrat yang didapatkan.

Dari Gambar 5(a) dapat diketahui bahwa terjadi peningkatan kadar Ni seiring dengan meningkatnya waktu reduksi. Meskipun kenaikan kadar Ni pada hasil reduksi selektif belum menunjukkan kecenderungan yang baik, namun setelah dilakukan pemisahan magnetik peningkatan kadar Ni cenderung meningkat seiring dengan bertambahnya waktu reduksi hingga 1,80%^[11]. Terjadinya peningkatan kadar Ni setelah reduksi dan setelah pemisahan magnetik, ini menunjukkan adanya komponen yang tereduksi menjadi komponen bukan magnetik. Kecenderungan persen reduksi sama

dengan kecenderungan peningkatan kadar Ni, dengan persen reduksi terbesar pada hasil reduksi selama 4 jam sebesar 92%. Untuk proses pemisahan magnetik, dengan peningkatan kadar Ni yang semakin tinggi, *recovery* semakin kecil hingga 73,84% untuk konsentrat yang memberikan peningkatan kadar Ni tertinggi. Peningkatan kadar Ni yang tidak terlalu tinggi diikuti dengan massa perolehan konsentrat yang bervariasi menyebabkan *recovery* belum menunjukkan kecenderungan yang baik, begitu pula dengan peningkatan kadar Ni dengan *recovery* yang semakin kecil.



(a)



(b)

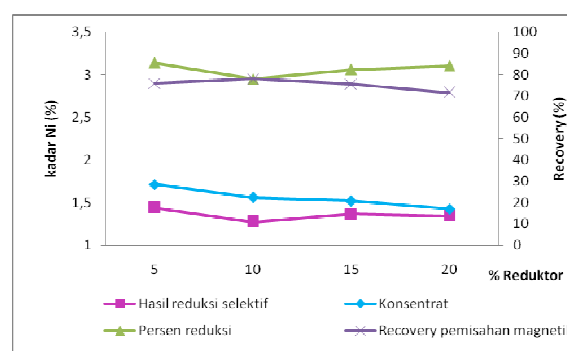
Gambar 5. Grafik pengaruh waktu reduksi terhadap; (a) kadar Ni, (b) kadar Fe

Gambar 5(b) mempunyai kecenderungan yang sama, semakin lama waktu reduksi, kadar Ni akan semakin tinggi, begitu juga dengan kadar Fe. Kadar Fe meningkat hingga 50,05% untuk variabel waktu reduksi 4 jam, sedangkan untuk variabel waktu 0,5; 1 dan 2 jam meskipun kecenderungan kadar Fe meningkat, namun kadar Fe masih lebih kecil dari kadar Fe bijih nikel limonit sebelum dilakukan reduksi selektif, sama seperti pada variabel suhu sebelumnya. Pada variabel suhu reduksi 1000 °C dengan waktu reduksi 1 jam, kadar Fe masih lebih kecil daripada kadar Fe pada bijih nikel limonit, begitu juga dengan waktu reduksi selama 2 jam. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu reduksi 1000 °C dengan waktu reduksi lebih dari 2 jam, akan menyebabkan magnetit terurai menjadi logam Fe dalam jumlah yang lebih banyak

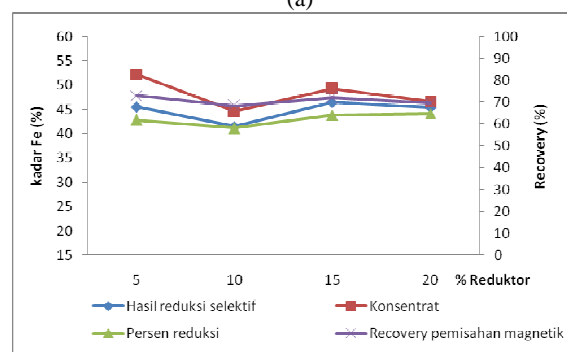
daripada waktu reduksi 1 jam, sehingga menambahkan jumlah Fe dan meningkatkan kadar Fe. Waktu reduksi yang direkomendasikan adalah 1 jam agar hasil reduksi tidak diikuti dengan terbentuknya Fe lagi sehingga selektivitas Ni meningkat.

B. Pengaruh Penambahan Reduktor terhadap Hasil Reduksi Selektif Nikel Limonit dan Proses Pemisahan Magnetik

Untuk mengetahui pengaruh penambahan reduktor terhadap peningkatan kadar Ni, dilakukan reduksi terhadap campuran bijih nikel limonit, reduktor dengan variabel 5; 10; 15; 20% dan aditif CaSO₄ pada suhu 1000 °C selama 1 jam.



(a)



(b)

Gambar 6. Grafik pengaruh penambahan reduktor terhadap; (a) kadar Ni, (b) kadar Fe

Dari Gambar 6(a) dapat diketahui bahwa semakin banyak penambahan reduktor pada campuran reduksi, peningkatan kadar Ni semakin kecil. Hal tersebut sesuai dengan penelitian Zhu D.Q., dkk.^[9], dengan meningkatkan dosis reduktor, kadar Ni semakin kecil, begitu juga dengan persen reduksi dan *recovery*. Kadar Ni tertinggi yang diperoleh adalah 1,71% untuk penambahan reduktor sebanyak 5%. Persen reduksi cenderung meningkat, namun sebaliknya untuk *recovery* pada proses pemisahan magnetik. Hal tersebut dapat terjadi karena pada hasil reduksi kadar Ni meningkat, sedangkan pada konsentrat, peningkatan kadar Ni tidak disertai dengan

perolehan massa yang banyak, sehingga meskipun terjadi peningkatan kadar Ni, *recovery* lebih kecil.

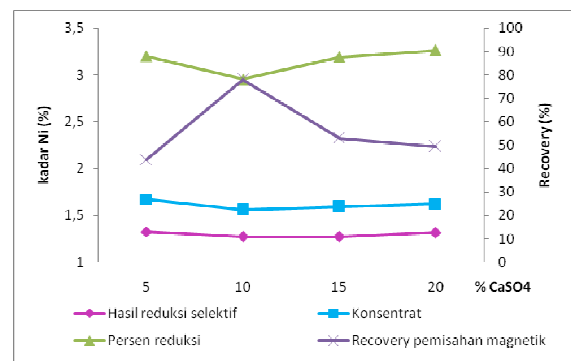
Dari Gambar 6(b) dapat diketahui bahwa penambahan reduktor terhadap kadar Fe menunjukkan kecenderungan yang menurun. Penurunan kadar Fe merupakan kondisi yang diinginkan karena dapat meningkatkan selektifitas Ni. Pada variabel penambahan reduktor 5%, yang memberikan peningkatan kadar Ni tertinggi, kadar Fe juga memberikan peningkatan tertinggi, yaitu mencapai 52,16%. Hal ini menunjukkan bahwa peningkatan kadar Ni diikuti pula dengan peningkatan kadar Fe. Kadar Fe terendah didapatkan pada variabel penambahan reduktor 10% sebesar 44,59%, meskipun pada variabel ini memberikan peningkatan kadar Ni yang lebih kecil, namun peningkatan kadar Fe dapat diminimalisir, sehingga direkomendasikan untuk menggunakan variabel penambahan reduktor 10%. Persen reduksi dan *recovery* memberikan kecenderungan yang sama, ketika terjadi penurunan kadar Fe maka *recovery* juga turun, begitu pula sebaliknya.

C. Pengaruh Penambahan Aditif CaSO₄ terhadap Hasil Reduksi Selektif Nikel Limonit dan Proses Pemisahan Magnetik

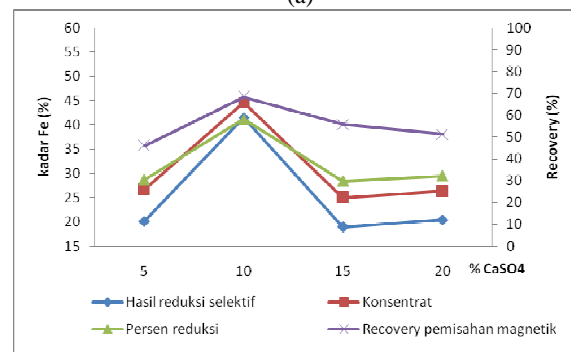
Untuk mengetahui pengaruh penambahan aditif yang ditambahkan terhadap kadar Ni, percobaan dilakukan seperti pada variabel penambahan reduktor, namun penambahan aditif yang divariasikan dengan variabel 5%, 10%, 15% dan 20%. Reduksi dilakukan pada suhu 1000 °C selama 1 jam.

Dari Gambar 7(a) dapat diketahui bahwa penambahan aditif 5% hingga 20% tidak memberikan peningkatan kadar Ni secara signifikan. Pada hasil reduksi selektif, peningkatan kadar Ni sekitar 1,27% – 1,32%, kemudian terjadi peningkatan pada konsentrat setelah dilakukan pemisahan magnetik yaitu 1,56% – 1,67%. Peningkatan kadar Ni tertinggi pada penambahan aditif 5% sebesar 1,67%, namun diikuti pula dengan kadar Fe yang lebih tinggi sebesar 26,71%. Sedangkan untuk penambahan aditif 20%, memberikan peningkatan kadar Ni 1,62% dengan kadar Fe sebesar 26,29%. Dengan pertimbangan menghasilkan kadar Fe yang lebih kecil dan peningkatan kadar Ni yang tidak terlalu signifikan maka direkomendasikan untuk memilih penambahan aditif CaSO₄ sebesar 20%. Persen reduksi cenderung meningkat, namun

sebaliknya untuk *recovery* hasil pemisahan magnetik. Hal tersebut dapat terjadi karena pada hasil reduksi kadar Ni meningkat sehingga meningkatkan persen reduksi, sedangkan pada pemisahan magnetik, hasilnya adalah konsentrat dan *tailing*, sehingga meskipun terjadi peningkatan kadar Ni pada konsentrat, namun massa konsentrat yang diperoleh hampir sama dengan massa *tailing*, sehingga meskipun terjadi peningkatan kadar Ni, *recovery* lebih kecil.



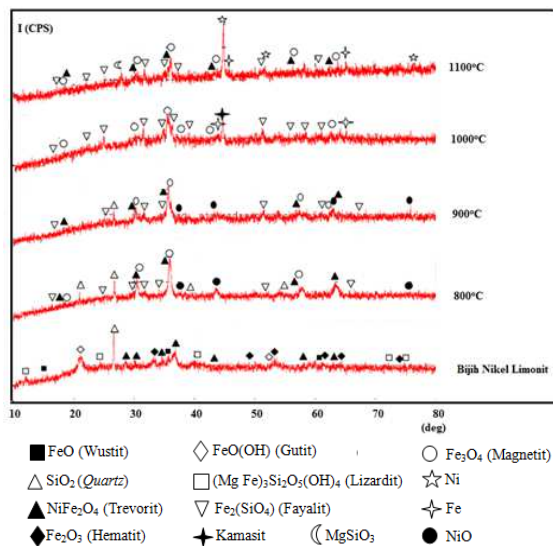
(a)



(b)

Gambar 7. Grafik pengaruh penambahan zat aditif terhadap: (a) kadar Ni, (b) kadar Fe

Dari Gambar 7 (b) dapat diketahui bahwa pengaruh penambahan aditif CaSO₄ tidak memberikan kecenderungan yang baik, namun dengan penambahan CaSO₄ 20% dapat menurunkan kadar Fe hingga 26,29%. Berdasarkan hasil penelitian Zhu D.Q., dkk.^[9] CaSO₄ terdekomposisi menjadi S_{2(g)}, O_{2(g)}, dan CaO. CaO hasil dekomposisi akan bereaksi dengan SiO₂ dan FeO pada bijih nikel limonit membentuk kirtenit (CaFeSiO₄) yang mempercepat terbentuknya fayalit yang memberikan keuntungan pada peningkatan kadar nikel melalui pemisahan magnetik^[9]. Pembentukan fayalit dapat diketahui dari hasil analisis XRD pada suhu 1000 °C pada Gambar 8. Persen reduksi dan *recovery* juga tidak memberikan kecenderungan yang baik, sama seperti kecenderungan pada perubahan kadar Fe yang dipengaruhi penambahan CaSO₄, ketika terjadi penurunan kadar Fe maka *recovery* juga turun, begitu pula sebaliknya.



Gambar 8. Grafik hasil XRD bijih nikel limonit dan hasil reduksi selektif

D. Metalisasi Bijih Nikel Limonit Pada Proses Reduksi

Pada Gambar 8 dapat dilihat bahwa terjadi perubahan komposisi pada bijih nikel limonit karena pengaruh suhu reduksi. Semakin tinggi suhu reduksi, intensitas *peak* pada hasil pengujian juga semakin tinggi, khususnya logam Ni. Tingginya intensitas *peak* menunjukkan kristalinitas logam Ni yang semakin bagus. Pada suhu reduksi 800 °C dan 900 °C terbentuk komposisi dan persebaran yang hampir sama, yaitu trevorit (NiFe_2O_4), magnetit (Fe_3O_4), SiO_2 , fayalit ($\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$) dan NiO. Pada suhu reduksi 1000 °C terbentuk fayalit ($\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$), magnetit (Fe_3O_4), Fe dan kamacit (Fe, Ni). Pada suhu reduksi 1100 °C terbentuk trevorit (NiFe_2O_4), fayalit ($\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)$), magnetit (Fe_3O_4), Fe, Ni dan MgSiO_4 .

Pada suhu 800 dan 900 °C Ni sudah terbentuk dalam bentuk oksida (NiO) yaitu pada sudut 40-50°. Pada suhu 1000 °C dan 1100 °C tidak ada lagi NiO. Pada variabel suhu 1000°C, Ni terikat dengan Fe dalam bentuk kamacit (α -Fe-Ni) dan terlepas menjadi logam Ni pada suhu reduksi 1100 °C pada sudut yang sama.

Hematit pada bijih nikel limonit membentuk magnetit pada sudut 30-40° dan 60-70° pada suhu reduksi 800 °C hingga 1000 °C. Trevorit (NiFe_2O_4) membentuk kamacit (Fe, Ni) pada suhu reduksi 1000 °C, dan trevorit (NiFe_2O_4) terbentuk lagi pada suhu reduksi 1100 °C

Fayalit terbentuk pada semua variabel suhu reduksi (800 – 1100 °C). Terbentuknya fayalit dipengaruhi oleh adanya penambahan aditif CaSO_4 yang terdekomposisi menjadi $\text{S}_{2(g)}$, $\text{O}_{2(g)}$, dan CaO. CaO akan bereaksi dengan SiO_2 dan FeO pada bijih nikel limonit membentuk

kirsteinitt (CaFeSiO_4) yang mempercepat terbentuknya fayalit^[9].

Pada trevorit (NiFe_2O_4) masih ada Ni yang terikat sehingga masih memungkinkan untuk meningkatkan kadar Ni limonit menjadi lebih tinggi lagi.

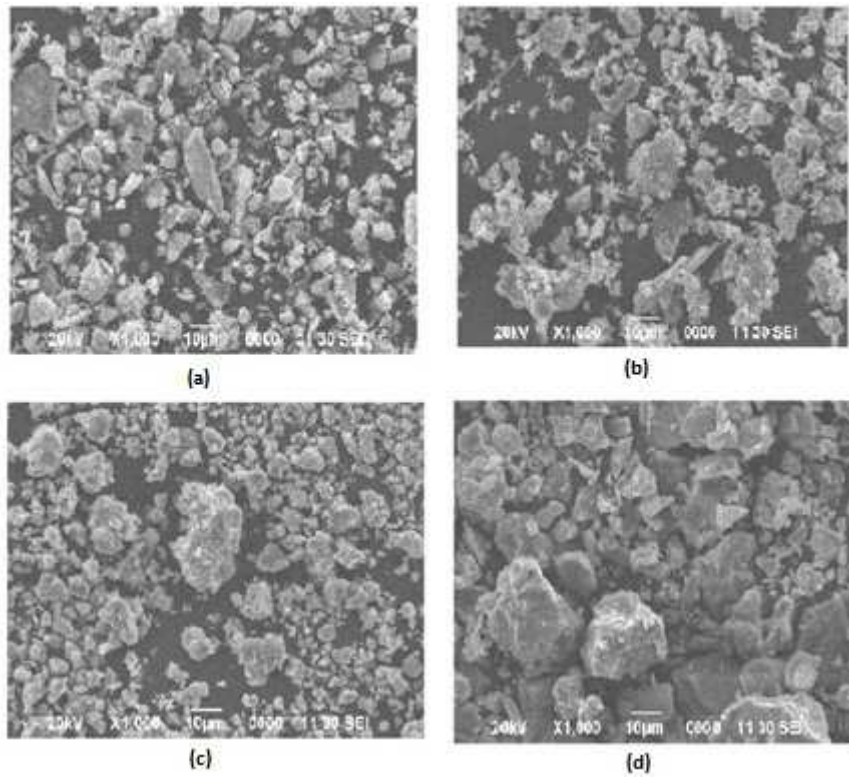
E. Mikrostruktur Bijih Nikel Limonit Pada Proses Reduksi

Gambar 9 menunjukkan mikrostruktur hasil reduksi bijih nikel limonit pada suhu 800 – 1100 °C selama 1 jam. Dari gambar dapat diketahui bahwa dengan meningkatnya suhu reduksi, ukuran partikel semakin besar. Meningkatnya ukuran partikel sangat penting berkaitan dengan pemisahan magnetik yang dilakukan setelah reduksi, jika partikel metal terlalu kecil dikhawatirkan akan terikat komponen non-magnetik pada *tailing* ketika pemisahan magnetik. Ukuran partikel hasil reduksi bijih nikel limonit selama 1 jam pada suhu reduksi 1100 °C dengan perbesaran 1000x rata-rata adalah 30µm dengan *mapping* pada Gambar 10.

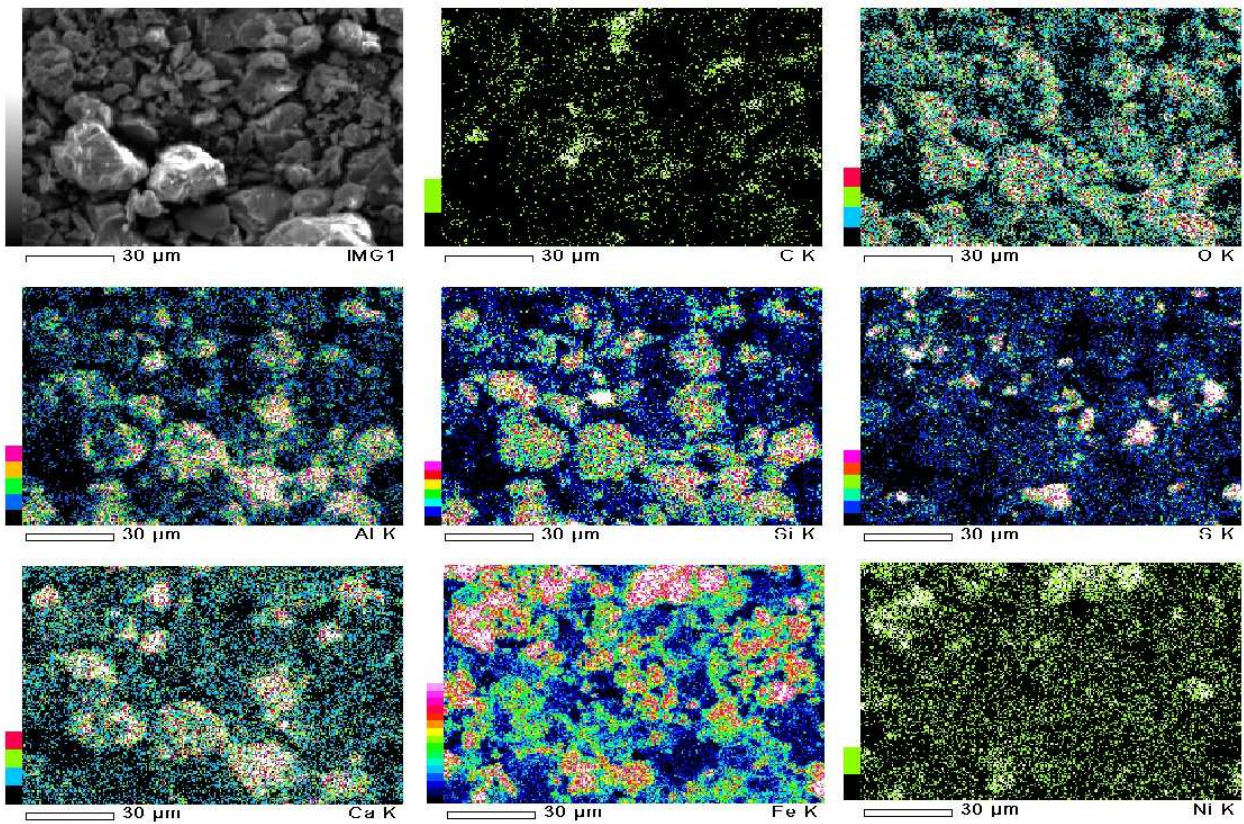
Dari Gambar 10 dapat diketahui persebaran unsur pada bijih nikel limonit. Komponen yang tinggi adalah Fe dan Si, kemudian O, Ca, S, Ni, dan C, ditunjukkan pada indikator warna di samping masing-masing *mapping* unsur. Persebaran O merata dan menunjukkan kadar yang tinggi, mengindikasikan kebanyakan metal dalam bentuk oksida, dan hasil analisis XRD menunjukkan adanya logam dalam bentuk oksida, yaitu trevorit, magnetit dan fayalit. Persebaran Ca dan S terlihat masih merata dan tinggi di beberapa titik area sampel, menunjukkan adanya dekomposisi CaSO_4 . Persebaran Fe terlihat di seluruh permukaan area sampel dengan kadar yang tinggi dan pada beberapa area terlihat sama dengan persebaran Ni, hal ini menunjukkan bahwa masih ada Ni yang terikat dengan Fe, pada hasil analisis XRD dapat diketahui adanya trevorit. Persebaran Ni juga terlihat merata di seluruh area sampel namun kadarnya tidak setinggi Fe. Dengan mendorong Fe menjadi komponen non-magnetik melalui reduksi selektif diharapkan bisa meningkatkan selektivitas Ni.

4. KESIMPULAN

Semakin tinggi suhu reduksi, peningkatan kadar Ni semakin tinggi, metalisasi logam Ni semakin baik dengan terbentuknya logam Ni yang terpisah dari logam Fe.



Gambar 9. Mikrostruktur hasil reduksi bijih nikel limonit pada suhu ($^{\circ}\text{C}$) ; (a) 800, (b) 900, (c) 1000, (d) 1100



Gambar 10. *Mapping* hasil reduksi bijih nikel limonit pada suhu 1100 $^{\circ}\text{C}$

Semakin lama waktu reduksi, peningkatan kadar Ni semakin tinggi, namun reduksi selama lebih dari 2 jam dengan suhu reduksi 1000 °C akan menyebabkan magnetit terurai menjadi logam Fe sehingga dapat meningkatkan kadar Fe. Semakin banyak penambahan reduktor pada campuran reduksi, peningkatan kadar Ni semakin kecil. Penambahan CaSO₄ pada proses reduksi selektif dapat meningkatkan kadar Ni dan menurunkan kadar Fe, namun belum memberikan kecenderungan hasil yang baik. Peningkatan kadar Ni tertinggi yang didapatkan adalah 2,44%. Kondisi operasi reduksi selektif yang direkomendasikan adalah suhu reduksi 1100 °C, waktu reduksi 1 jam, penambahan reduktor 10% dan penambahan aditif CaSO₄ 20%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI yang telah mendanai penelitian ini melalui anggaran penelitian Kompetensi Inti (Tematik) tahun anggaran 2015.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kuck, P.H, *Nickle, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries,* <http://minerals.usgs.gov>, 2013.
- [2] Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology, 4th edition volume 1," *John Willey & Sons Inc., USA*, 1998.
- [3] Dalvi AD dkk., "The past and the future of nickel laterite, PDAC 2004: International convention. Trade show & investor exchange," *North Carolina USA*, 2004.
- [4] Norgate, T., Jahanshahi, S, "Assesing the energy and greenhouse gas footprint of nickle laterite processing," *Elseiver: Mineral Engineering.*, 2011.
- [5] Lee,dkk., "Electrochemical leaching of nickel from low-grade laterite," *Hydrometallurgy.*, vol. 77, pp. 263 – 268, 2005.
- [6] Pusat Data dan Informasi Energi dan Sumber Daya Mineral, "Kajian supply demand mineral," *Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral.*, 2012.
- [7] <http://www.wedabaynickel.com/id/proyek-kelas-dunia/proyek/sumber-daya-pertambangan/>, 23-02-2016.
- [8] Kim J, Dodbiba G, Okaya K, Matsuo S, Fujita T, "Calcination of low-grade laterite for concentration of Ni by magnetic separation," *Journal of Mineral Engineering.*, 2009.
- [9] Zhu D.Q., dkk., "Upgrading low nickel content laterite ores using selective reduction followed by magnetic separation," *International Journal of Mineral Processing.*, vol 106-109, pp. 1-7, 2012.
- [10] Pickles C.A., Forster J., Elliot R, "Thermodynamic analysis of the carbothermic reduction roasting of nickeliferous limonitic laterite ore," *Minerals Engineering.*, vol.65, pp. 33-40, 2014.
- [11] Mayangsari W, Prasetyo Agus B, Prasetyo Puguh, "Pengaruh Suhu dan Waktu Reduksi terhadap Peningkatan Kadar Ni pada Proses Reduksi Selektif Bijih Nikel Limonit dengan Penambahan Aditif CaSO₄," *Prosiding Seminar Material dan Metalurgi.*, 2015.
- [12] O'Connor F., Cheung W.H., Valix M, "Reduction roasting of limonite ore: effect of dehydroxylation," *International Journal of Mineral Processing.*, vol. 80, Issue 2-4, pp. 88-99, 2006.
- [13] Yaws Carl L, "Chemical Properties Handbook: Physical, thermodynamic, enviromental, transport, safety and health related properties for organic and inorganic chemicals," *McGrow-Hill, USA.*, 1999.
- [14] Guanghui Li, dkk., "Beneficiation of nickeliferous laterite by reduction roasting in the presence of sodium sulfate," *Minerals Engineering.*, vol. 32, pp. 19-26, 2011.



METALLURGICAL ASSESMENT OF A BROKEN GEARBOX INTERMEDIATE SHAFT OF A RECIPROCATING COMPRESSOR

D. N. Adnyana

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Industrial Technology
The National Institute of Science and Technology (ISTN)
Jl. Moh Kahfi II, Jagakarsa, Jakarta Selatan 12640
E-Mail: * adnyanadn@yahoo.com

Masuk Tanggal : 24-01-2016, revisi tanggal : 13-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Abstract

This paper presents the results obtained from the metallurgical assessment on a broken gearbox intermediate shaft of a reciprocating hydrogen make-up compressor. This gearbox intermediate shaft is splined at its end and made of a machinery steel of AISI 4340. This gearbox intermediate shaft was reported to have been failing frequently since the compressor was installed about thirty years ago. In the early operation during which the intermediate shaft was still supplied as original part, the shaft was reported to last for about three years, but later after the shaft was made by local manufacturer, its service life decreased significantly to less than one year or even only a few months. To perform metallurgical assessment, a number of specimens were prepared either from the broken shaft or from the unbroken shaft for laboratory examinations including macroscopic examination, chemical analysis, tensile test, metallographic examination, hardness test, and SEM (scanning electron microscopy) examination equipped with EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis. Results of the metallurgical assessment obtained showed that the gearbox intermediate shaft had experienced predominantly to fatigue fracture caused by a high nominal stress due to the combination of shear stress, bending stress and torsion stress. The fatigue fracture was initiated from the tooth root of the shaft splines where high stress concentration present, and propagated into two directions, one in the anticlockwise transverse and radial direction approximately 45° to the shaft axis, and the other was to form a radial "whirlpool" crack pattern prior to the fast growing final fracture to form cup and cone like fractures. The high nominal stress experienced by the intermediate shaft during its operation may have been caused by the low strength of the material used for the intermediate shaft. The results of chemical analysis obtained showed that the material used for the intermediate shaft was very much close and met to the material specification of AISI 4340. However, from the results of mechanical tests obtained, the material used apparently did not meet to the material specification of AISI 4340 in the as-normalized condition. The low mechanical property of the intermediate shaft material in comparison with the standard material was very much influenced by its microstructures which contained a mixture of bainite or tempered martensite, pearlite and ferrite. The presence of the pearlite and especially ferrite in the microstructures could reduce the mechanical properties quite significantly and this may have been associated with some improper manufacturing and/or heat treating processes applied to the shaft. In addition, the acceleration of fatigue fracture occurred on the intermediate shaft was likely not contributed by any corrosion.

Keywords: Gearbox intermediate shaft, Reciprocating compressor, Fatigue fracture, Machinery steel of AISI 4340

Intisari

Makalah ini menyajikan hasil pengujian dan analisis metalurgi pada patahan gearbox poros menengah dari sebuah kompresor torak hidrogen. Gearbox poros menengah tersebut memiliki gigi di bagian ujungnya dan dibuat dari baja permesinan dengan spesifikasi AISI 4340. Gearbox poros menengah ini dilaporkan sering mengalami kerusakan sejak kompresor dipasang dan dioperasikan sekitar tiga puluh tahun lalu. Di awal-awal pengoperasiannya ketika poros menengah tersebut masih dipasang sebagai komponen orisinil, poros tersebut dilaporkan mengalami kerusakan sekitar tiga tahunan operasi, tetapi belakangan setelah poros tersebut dibuat oleh pabrik lokal, umur pakainya turun secara signifikan rata-rata kurang dari satu tahun atau bahkan hanya beberapa bulan saja. Untuk melakukan pengujian dan analisis metalurgi, sejumlah benda uji dipersiapkan baik dari poros yang patah maupun dari poros yang tidak patah untuk pengujian laboratorium meliputi uji makroskopik, analisa kimia, uji tarik, uji metalografi, uji kekerasan dan analisis menggunakan SEM (*scanning electron microscopy*) yang dilengkapi dengan EDS (*energy*

dispersive spectroscopy). Hasil pengujian dan analisis metalurgi yang diperoleh menunjukkan bahwa *gearbox* poros menengah telah mengalami patah lelah yang disebabkan oleh tegangan nominal yang tinggi akibat kombinasi tegangan geser, tegangan lentur dan tegangan torsi. Patah lelah diawali dari bagian akar gigi poros menengah tersebut yang merupakan daerah dengan pemusatan tegangan yang tinggi dan merambat dalam dua arah, salah satunya pada arah berlawanan dengan arah jarum jam secara melintang dan radial sekitar 45° terhadap sumbu poros, dan lainnya merambat secara radial dengan membentuk pola retak/patahan seperti “pusaran kolam” sebelum terjadi pertumbuhan yang cepat pada saat patah akhir yang membentuk patahan seperti mangkuk dan kerucut. Tegangan nominal yang tinggi yang dialami oleh poros menengah selama operasi kemungkinan disebabkan oleh kekuatan material poros yang rendah. Hasil analisa kimia yang diperoleh memperlihatkan bahwa material poros menengah tersebut adalah hampir mendekati dan sesuai dengan spesifikasi material menurut AISI 4340. Akan tetapi, dari hasil uji mekanis yang diperoleh sangat jelas menunjukkan bahwa material yang digunakan tidak sesuai dengan spesifikasi AISI 4340 dalam kondisi diberi perlakuan panas normalisasi. Rendahnya sifat mekanis dari poros menengah tersebut dibandingkan dengan material standar sangat dipengaruhi oleh struktur mikronya yang terdiri dari campuran bainit atau martensit temper, perlit dan ferit. Adanya struktur perlit dan terutama ferit dalam struktur mikro material poros menengah tersebut dapat menurunkan sifat mekanis secara signifikan dan ini kemungkinan dapat dikaitkan dengan ketidaksesuaian dalam proses manufaktur dan/atau proses laku panas yang diberikan pada poros tersebut. Disamping itu, percepatan patah lelah yang terjadi pada poros menengah tersebut sepertinya tidak ditunjang/dibantu oleh proses korosi.

Kata Kunci: Gearbox poros menengah, Kompresor torak, Patah lelah, Baja permesinan AISI 4340

1. PENDAHULUAN

This paper presents the results obtained from the metallurgical assessment on the broken gearbox quill (intermediate) shaft of a hydrogen make-up compressor. The compressor was installed and has been in operation for about 30 years. The compressor utilizes a steam turbine to drive a high speed coupling at maximum design speed of 5970 rpm. This high speed coupling is connected to a double reduction gearbox which is designed to transmit maximum power rate of 6725 kW (see Fig. 1). This double reduction gearbox is provided with a quill shaft between the first reduction gear and second reduction pinion with reduced speed of 890 rpm. Through the second reduction gear which is connected to a low speed coupling, the speed is further reduced down to 300 rpm. This low speed coupling is used to drive a flywheel and six cylinders reciprocating compressor. As seen in Figs. 1 and 2, the double reduction gearbox consists of a high speed pinion (or pinion first reduction), a high speed gear (or gear first reduction), a low speed pinion (or pinion second reduction), and a low speed gear (or gear second reduction). As mentioned above, the pinion second reduction assembly shown in

Fig. 2 is equipped with a gearbox quill (intermediate) shaft which is installed inside the pinion shaft (see also Fig. 3). The quill shaft shown in Fig. 3 is splined at its end and the contact engagement is made with a coupling hub to transmit the torque. During its operation, the compressor is designed to accommodate for 1 to 5 steps of load change conditions and therefore the level of load cycles or dynamic loads occurred on the gearbox parts and the quill shaft as well are generally quite significant.

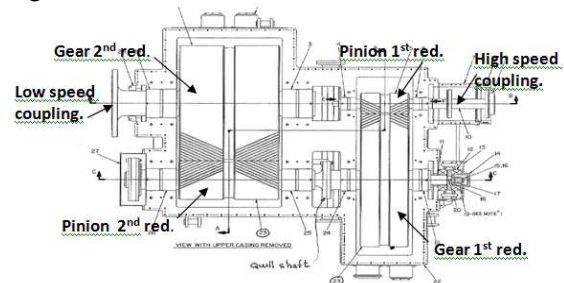


Figure 1. General drawing of gearbox assembly of the compressor under study

According to the plant site information, the quill shaft was reported to have been failing frequently since the compressor was installed about 30 years ago. In the early operation during which the quill shaft was still supplied

as original part, the quill shaft was reported to last for about 3 years, but later after the quill shaft was made by local manufacturer, its service life decreased significantly to less than one year or even only a few months. Several effort and mitigation have been made to improve and extend the quill shaft service life, but none has been solving the problem successfully.

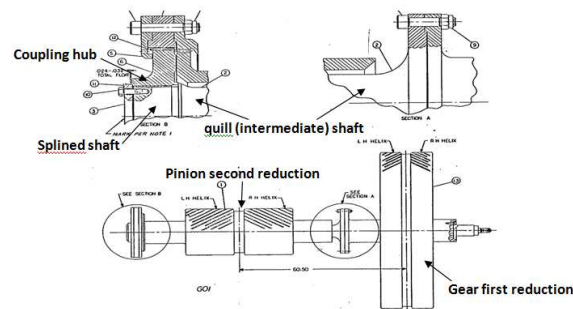


Figure 2. General drawing of pinion second reduction and gear first reduction assembly



Figure 3. A new quill shaft and its installation into the pinion second reduction assembly

Most of the effort that have been made included modification in geometry and dimension of the splined shaft, and up grading the shaft material from the original AISI 4140 to AISI 4340. From the documented drawing, there were two time design changes of the splined shaft that have been recorded. One of the design changes shown in Fig. 4 was recorded and made in March 2003 using the specification as follows: spline pitch diameter: 163.57 mm, shaft body diameter: 177.8 mm, engagement or contact length of the splines: 90.1 mm and material used AISI 4340 (after being machined, its hardness should be in the range of 321 to 375 HB). In addition to the above mentioned design change, there was likely other design change that has been made but was not well documented.

Due to the quill shaft still persists to fail although a number of design changes have been made, it is time to consider for performing a more systematic study and assessment on the gearbox quill shaft which include a number of testing and examination either performed on site or in the laboratory. It is hoped that the outcome of this assessment will be useful to develop a remedial action that could improve and extend the service life and reliability of the

quill shaft and eventually could eliminate significantly the unnecessary down time production losses.

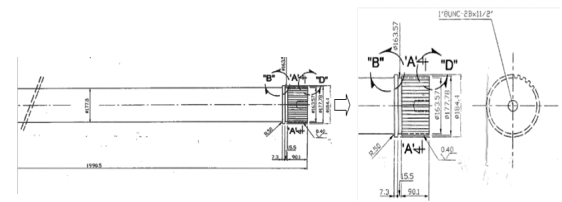


Figure 4 A recorded dimensional drawing of compressor gearbox quill (intermediate) shaft

The purpose of this metallurgical assessment has been to verify the material properties and to determine whether the material used for the quill shaft met the specification or suitable for its operating condition, and to establish the type, cause and mode of failure of the broken quill shaft, and based on the determination some corrective or remedial action may be initiated that will prevent similar failure in the future.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

In performing this metallurgical assessment, one broken quill shaft A and one unbroken quill shaft B have been used for laboratory examinations. The broken quill shaft A consisted of two damage pieces of the cup like fracture and the cone like fracture of the splined shaft, respectively (see Figs. 5 and 6). A number of specimens were made from the broken quill shaft and from the unbroken quill shaft for various laboratory examinations. Macroscopic examination on fracture surfaces of the broken quill shaft was performed using a Stereo Microscope, whereas chemical analysis on the prepared samples was carried out using an Optical Spark Emission Spectrometer. The purpose of this chemical analysis was to determine whether the material used for the broken quill shaft met the specification or suitable for its operating condition. In addition, tensile tests were also performed on the specimens made from the unbroken quill shaft B using an Universal Testing Machine. Furthermore, metallographic examinations were also performed on the prepared samples of the broken quill shaft A and the unbroken quill shaft B using an Optical Light Microscope at various magnifications. The metallographic samples were mounted using epoxy and prepared by grinding, polishing and etching. A hardness survey was also carried out on the same samples for the metallographic

examination using Vickers hardness method at a load of 5 kg (HV 5). Moreover, examination on some fracture surfaces of the broken quill shaft A was also performed using a Scanning Electron Microscope (SEM) to determine the fracture topography and nature of the failure. This SEM examination was equipped with an EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) analysis to detect the presence of any viable defect or corrosion by-products. To ensure that no any deposit or corrosion by-products may have been removed from the fracture surface, the SEM/EDS specimens had not been cleaned-up using methanol or ethanol.

3. RESULTS AND DISCUSSION

A. Visual Examination and General Physical Features

The broken quill shaft A shown in Figs. 5 and 6 consisted of two separated damage portions, one in a cup like fracture and the other in a cone like fracture. These two fracture portions of the broken quill shaft A can be reconstructed or reunited into a damage part approximately represented in Fig. 6. The cup like fracture shown in Fig. 5 is fully cracked on its external surface, in which the crack connected along one of its spline tooth root down to a bolt hole and at the same time the crack also turned into an anticlockwise direction approximately 45° to the shaft axis across the groove and the shaft body (see also Fig. 6). On the other hand, the cone like fracture it only shows the full fracture surface pattern with some dark or black temper color (see Figs. 5 and 6) indicating of some rubbing effect that may have occurred during the final fracture of the quill shaft.

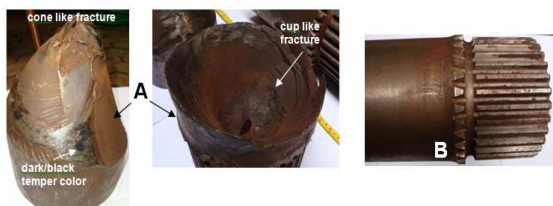


Figure 5. The as received broken quill shaft A and the unbroken quill shaft B for metallurgical assessment. The broken quill shaft A consists of two separated damage portions, one in a cup like fracture and the other in a cone like fracture

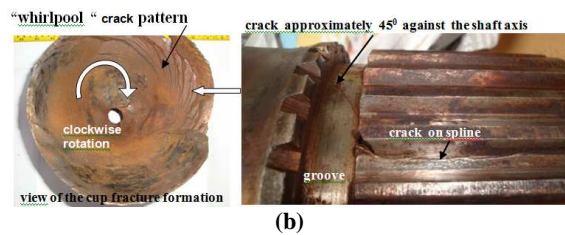
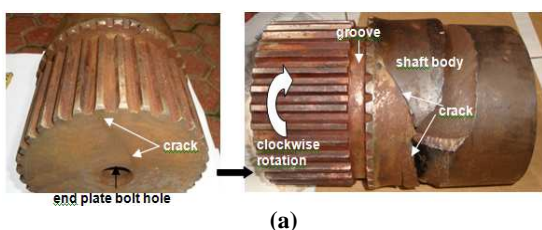


Figure 6. (a) Reconstruction of the two damaged portions of the broken quill shaft A, (b) An axial main crack formed along one of the splines root of the broken quill shaft A. This main crack subsequently propagated into the groove and the shaft body in the direction approximately 45° to the shaft axis

The crack formed along one of the spline tooth root shown in Fig. 6 is considered as the main crack which was propagated across into the groove and the shaft body in the anticlockwise direction approximately 45° to the shaft axis. This crack path ended at the shaft body circumference as shown in Fig. 6(b) and later it will continue to grow in radial direction to form a “whirlpool” crack pattern prior to the final fracture and formed a cup like fracture there^[1].

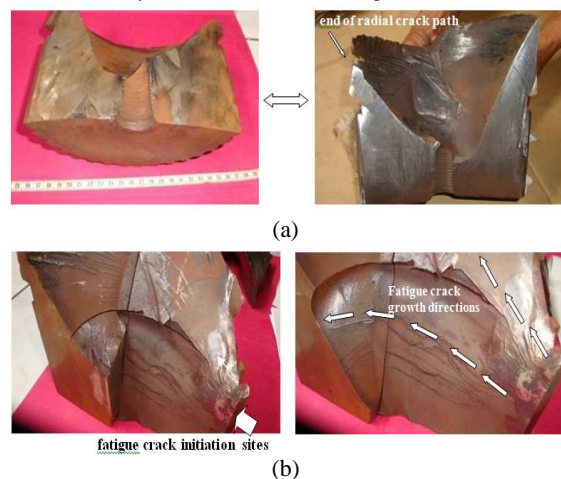


Figure 7. (a) The cup fracture sections of the broken quill shaft A after being cut-off into two pieces (continued). (b) Close up view of the surface fracture area, showing fatigue crack growth in two different directions. Under the splines area, the fatigue crack grew in a combined direction of transverse and radial, while outside the splines area the fatigue crack grew approximately 45° to the shaft axis and later turned in radial direction along the body shaft circumference to form a final typical cup fracture area

One of the sections of the broken quill shaft A after being cut-off into two pieces was further cut-off to expose the crack path in more detail, see Fig. 7. By doing such thing, it is obviously seen in Fig. 7 that the crack in broken quill shaft A grew into two different directions to form two crack paths as has been previously described. One crack path started along the tooth root of the shaft splines and

grew in transverse and radial direction away from the splines until it reached the bolt hole. The second crack path started from a stress concentrated area formed between the spline tooth root and the groove, and subsequently grew across the groove and the shaft body in radial direction to form a radial “whirlpool” crack pattern on the shaft body circumference before a final cup like fracture occurred.

B. Macroscopic Examination and Analysis

Sequence of crack path formation in the broken quill shaft A may be well understood by viewing some illustration shown in Figure 8 in which its fracture surface topography is presented in Fig. 9. A closer view on the fracture surface shown in Fig. 9 confirmed that the broken quill shaft A has been experiencing fatigue fracture that was originated from the tooth root of the splined shaft where a high stress concentration formed there, especially at both the tooth edge ends. As seen in Figs. 9 and 10 several ratchet marks are formed on both edge ends of the splines tooth indicating severe stresses were present. Formation of these ratchet marks also indicates that the crack initiated at that area was not related or caused by the presence of any defect or flaw, but this was mainly influenced by the geometric factor of the splines and/or the splines/groove connection. Further, it can also be seen from Fig. 9 that the fatigue crack growth which is indicated by beach marks formation show two different directions as has been described earlier. One fatigue crack growth formed in transverse and radial direction as soon as it left the crack initiation sites. The other fatigue crack growth which formed outside of the splines engagement area is in the radial direction approximately 45° to the shaft axis, and this is further supporting the previous description. As also seen in Figs. 9 and 10, most of the beach marks are seen smooth and fine. In addition, there are also seen some long ratchet marks extended across the fine and smooth beach marks area. Furthermore, there is seen one large curve of beach mark line to separate each fatigue crack growth area as seen in Figs. 9 and 10. This change in crack growth or beach marks pattern may have been associated with a load change imposed to the quill shaft as the compressor load change was made during its operation.



Figure 8. Cracks path direction and position located under the splines (the engagement) area and within the body shaft (outside the engagement area) observed from different views. Several crack steps were formed on the edge indicating of fatigue crack growth



Figure 9. Close up view of the fatigue fracture surface exhibits crack initiation sites along the spline root having with some ratchet marks of a highly stressed area and the crack propagation area indicated by beach marks formation. The final fracture area is not seen in this figure as it was formed on the other side of the body shaft within the cup fracture portion



Figure 10. Close up view of the surface fracture area, showing fatigue crack growth in two different directions. Under the splines (engagement) area, the fatigue crack grew in a combined direction of transverse and radial, while outside the splines (engagement) area the fatigue crack grew approximately 45° to the shaft axis and later turned in radial direction to form a “whirlpool” crack pattern along the body shaft circumference prior to form an overload final fracture typical of cup like shape

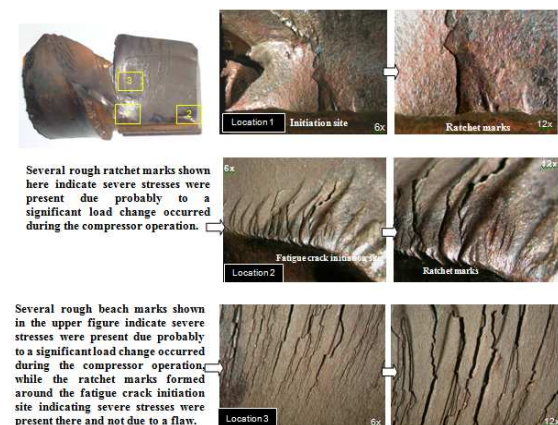


Figure 11. Close up view of fatigue fracture topography at different locations, showing the fatigue crack initiation sites having with several ratchet marks, and fatigue crack propagation area having with some smooth and rough beach marks

Close up views of fatigue fracture topography shown in Figs. 9 and 10 at different locations are given in Fig. 11, showing the fatigue crack initiation sites with several ratchet marks of severe stresses were present, and the fatigue crack propagation area having with some smooth and rough beach marks. The photographs shown in this figure (Fig. 11) is to confirm the previous photofractographs that in addition to ratchet marks which are usually formed at the fatigue crack initiation sites, there were also other rough ratchet marks that may have formed within the beach marks area indicating of severe stresses were present due probably to a significant load change occurred on the quill shaft as required by compressor operation for production purpose.

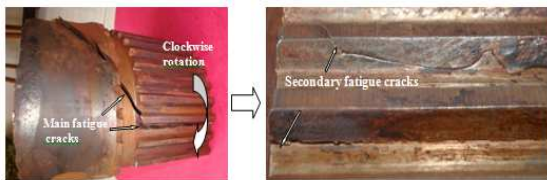


Figure 12. In addition to the main fatigue crack, a number of secondary fatigue cracks were also formed on the other splines teeth. However, some of these secondary fatigue cracks did not always form along the spline tooth root, indicating there was some engagement problem occurred between the shaft splines and the mating coupling hub due probably to some misalignment and/or geometrical clearance problem

In addition to the main fatigue crack as described earlier, a number of secondary fatigue cracks were also formed on the other spline teeth of the broken quill shaft A as presented in Fig. 12. However, as it is obviously seen in Fig. 12 some of these secondary fatigue cracks did not form along the spline tooth root of the quill shaft. This

indicates that there may have been some contact engagement problem occurred between the shaft splines and the splines of the mating coupling hub due probably to some misalignment and/or geometric clearance problem.

From the results of macroscopic examination obtained on the surface fracture of the broken quill shaft A as presented above, and by using Fig. 13 to interpret the results obtained, it can be concluded that the broken quill shaft A had been experiencing fatigue fracture under complex stresses condition of a combination of shear stress, bending stress and torsion stress. From the fatigue crack path observed, under the engagement area where the shaft splines were in contact with the splines of the coupling hub, the level of bending stress and shear stress was quite high compared to the torsion stress and therefore the fatigue crack grew in transverse and radial direction, and later the crack stopped at the bolt hole. For the splined shaft located outside the engagement area, the shear stress was no longer present, while the bending stress decreased and therefore the majority of stresses present there was the torsion stress. Consequently, the fatigue crack grew in radial direction to form a radial “whirlpool” fracture pattern prior to a cup like final fracture. According to Fig. 13, formation of this final fracture area is relatively larger in comparison with the cross sectional area of the splined shaft body, and therefore the broken quill shaft A is considered to have been experiencing fatigue fracture due to a high nominal stress with a severe stress concentration^[2].

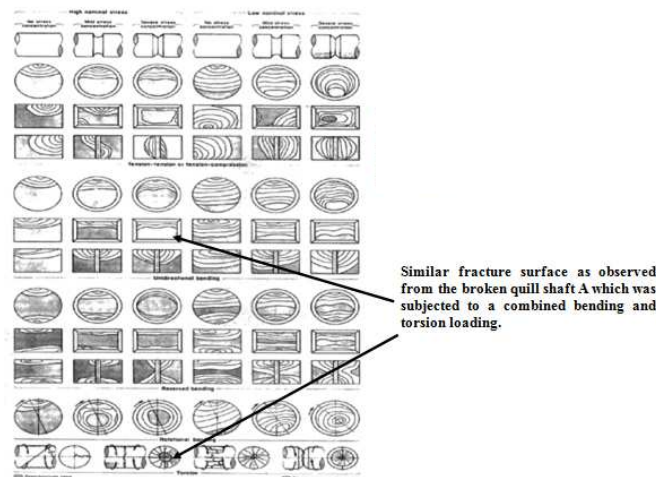


Figure 13. Schematic of marks on surfaces of fatigue fractures produced in smooth and notched components with round, square, and rectangular cross sections and in thick plates under various loading conditions at high and low nominal stress

C. Chemical Composition Analysis

Two specimens were prepared for chemical composition analysis, one was sectioned from the broken quill shaft A and the other was sectioned from the unbroken quill shaft B at location close to the metallographic samples. The chemical analysis was carried out using an Optical Spark Emission Spectrometer. The results obtained are presented in Table 1 for the two samples A and B in comparison with the standard materials. It can be seen from Table 1 that the chemical compositions of both samples A and B are very much close and met the material specification of AISI 4340.

Table 1 Results of chemical analysis on the specimens obtained from the broken quill shaft (A) and from the unbroken quill shaft (B) in comparison with the standard materials

Element	Specimen A	Specimen B	Composition, wt-%	
			Standard Material AISI 4140	Standard Material AISI 4340
Fe	95.91	95.99	Balance	Balance
C	0.442	0.461	0.38 – 0.43	0.38 – 0.43
Mn	0.609	0.655	0.75 – 1.00	0.60 – 0.80
Si	0.337	0.330	0.15 – 0.35	0.15 – 0.35
Ni	1.668	1.587	-	1.65 – 2.00
Cr	0.602	0.658	0.80 – 1.10	0.70 – 0.90
Mo	0.214	0.182	0.15 – 0.25	0.20 – 0.30
P	0.017	0.017	0.035	0.035
S	0.006	0.029	0.040	0.040
V	0.008	0.009	-	-
Cu	0.157	0.051	-	-
W	0.002	0.004	-	-
Ti	0.010	0.003	-	-
Sn	0.009	0.007	-	-
Al	0.003	0.015	-	-
Nb	0.002	0.002	-	-
Zr	0.001	0.001	-	-
Zn	0.003	0.002	-	-

D. Tensile Test and Analysis

As seen in Fig. 14, two tensile test specimens were prepared from the unbroken quill shaft B. The tensile properties obtained such as yield strength, tensile strength and elongation are presented in Table 2 in comparison with the standard materials. It can be seen from Table 2 that except for the elongation, both tensile strength and yield strength of the unbroken quill shaft B are much lower than the tensile strength and yield strength of the standard material AISI 4340 in the as-normalized condition. The average tensile strength and yield strength of the

unbroken quill shaft B are 1044.0 MPa and 834.7 MPa, respectively, while for the standard material AISI 4340 in the as-normalized condition its tensile strength is 1280.0 MPa and its yield strength is 860 MPa. Similar situation is also obtained when comparison is made based on hardness test results as also presented in Table 2. The average hardness value obtained from specimens of the unbroken quill shaft B and the broken quill shaft A is 313.5 HB and 284.0 HB, respectively. Both of this hardness value is much lower compared to the hardness value of the standard material AISI 4340 in the as-normalized condition (363 HB).

From the results of chemical composition analysis and tensile or hardness tests obtained it can be concluded that the material used for the existing quill shaft met the material specification AISI 4340 when it is compared to the chemical analysis, but its mechanical properties was not conformed with the material specification AISI 4340 in the as-normalized condition. The lower values of strength and hardness of the existing quill shaft material may have been influenced by inappropriate manufacturing and/or heat treating process provided to the shaft material. This low strength or hardness may have introduced the quill shaft material to be subjected into a high nominal stress condition during its operation, and therefore the quill shaft was susceptible to fatigue cracking. These tensile and hardness test results have further supported the previous test results obtained from the surface fracture analysis of the broken quill shaft A.



Figure 14. Drawing and dimension of tensile specimen used in failure analysis. The two tensile test specimens were made from the unbroken quill shaft B

Table 2 Results of tensile and hardness tests on the specimens obtained from the unbroken quill shaft B in comparison with the standard materials

No	Diameter (mm)	Gage Length (mm)	Ao (mm ²)	Fy (kN)	Fm (kN)	ΔL (mm)	YS (N/mm ²)	TS (N/mm ²)	Elongation (%)	Hardness (HB)
1	12.50	50.00	122.7	101.0	128.0	8.0	823.14	1044.0	16.0	313.5 (*)
2	12.45	50.00	121.7	103.0	127.0	8.0	846.34	1044.0	16.0	284.0 (**)
Standard material AISI 4340 in normalized condition at 870 °C							860.0	1280.0	12.2	363
Standard material AISI 4340 in annealed condition at 810 °C							475.0	745.0	22.0	217
Standard material AISI 4140 in normalized condition at 870 °C							655.0	1020.0	17.7	302
Standard material AISI 4140 in annealed condition at 815 °C							420.0	655.0	25.7	197

Note:

Ao = Initial cross sectional area
 ΔL = Total length increment
 Fy = Load at yield point
 Fm = Maximum load

YS = Yield Strength
 TS = Tensile Strength
 HB = Brinell Hardness Number

(*) = Average hardness value measured from the unbroken quill shaft B
 (***) = Average hardness value measured from the broken quill shaft A

E. Metallographic Examination and Analysis

Specimens for metallographic examination were obtained from the broken quill shaft A and from the unbroken quill shaft B, respectively. For the broken quill shaft A, the specimens were cut-off into two different locations, one was from the area with no surface fracture and the other was from the area with surface fracture. The area with no surface fracture was then sectioned in transverse and axial direction, respectively. For the unbroken quill shaft B, the specimens were only prepared in one area and then sectioned in transverse and axial direction to represent the splined shaft teeth and the shaft body.

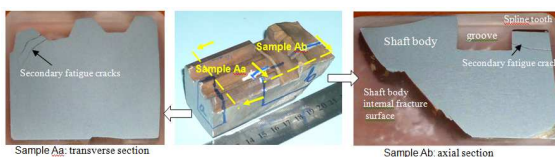


Figure 15. Specimen preparation for metallographic examination obtained from some portion of the broken quill shaft A at location different to the main fatigue crack. The specimens were made in transverse direction (sample Aa), and in axial direction (sample Ab), respectively

In Fig. 15 it is seen preparation of specimens obtained from the broken quill shaft A at location with no main fatigue surface fracture. Two specimens were made, one in transverse direction (sample Aa) and one in axial direction (sample Ab). It can be seen in Fig. 15 that both specimens exhibit secondary fatigue cracks that formed on some spline teeth. At higher magnifications, the cracks on a spline tooth and its corresponding microstructures are clearly seen (see Fig. 16). One crack is originated from the tooth root, while the other crack which is about parallel to the first crack originated from a pitch point of the tooth. Formation of this second crack on the pitch point of the spline tooth indicates that the contact engagement between the shaft splines and the splines of the mating coupling hub was in bad condition and this was probably caused by some misalignment and/or geometric clearance problem. The microstructures obtained are a mixture of bainite or tempered martensite, fine pearlite and some ferrite. The presence of this ferrite in the microstructures may have introduced the material into a lower hardness or strength which is in accordance with the tensile test results shown in Table 2. As seen in Fig. 16, formation of the secondary fatigue cracks is transgranular in nature and

propagated mainly across the path where most of the ferrites are present. In addition, most of the microstructures obtained do not show any significant manufacturing defects or flaws such as inclusions or others.

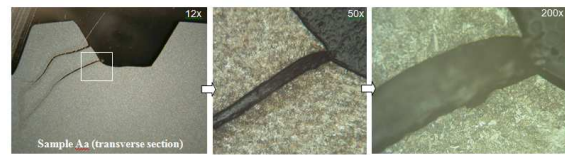


Figure 16. Polished and etched specimen Aa, showing two secondary fatigue cracks formed on a spline tooth and the corresponding microstructures obtained from the cracked spline at tooth located around its root as indicated by rectangular grid. Formation of the second crack which is located above the grid area was probably due to a bad contact engagement between the shaft splines and the splines of the mating coupling hub caused by some misalignment and/or geometric clearance problem

Other metallographic examinations on sample Aa were executed on two different areas to compare the microstructures difference between the spline tooth root and the internal part of the shaft splines, and the results obtained are presented in Figs. 17 and 18. The microstructures obtained are quite similar, consisting of a mixture of bainite or tempered martensite, fine pearlite and ferrite. No any significant difference in microstructures is found between the microstructures in the spline tooth root and in the internal part of the shaft splines. This indicates that the shaft splines have not been given any surface treatment or case hardening. The application of this surface treatment or case hardening on the splined shaft is considered necessary particularly for some heavy duty application to increase its fatigue strength.

For specimen Ab shown in Fig. 19, two cracks were also found to form on a spline tooth and on the shaft body internal fracture surface. The crack on the spline tooth may be related with the sharp square of the groove shape which was no any radius applied, while the crack on the shaft body internal fracture surface may be related with the main fatigue crack occurred there. In addition, the cracks formation in this spline portion may also be effected by high stresses due to the application of splined shaft having with smaller pitch diameter than the shaft body diameter. For the results of metallographic examination on specimen Ab, Fig. 20 shows the microstructures obtained along the crack that formed on the spline tooth, while Fig. 21 show the microstructures obtained around the crack area of the shaft body internal fracture surface.

All microstructures obtained are similar to the microstructures obtained from sample Aa which consist of a mixture of bainite/ tempered martensite, fine pearlite and ferrite.



Figure 17. Microstructures obtained from sample Aa at a spline tooth root indicated by rectangular grid



Figure 18. Microstructures obtained from sample Aa at location indicated by rectangular grid

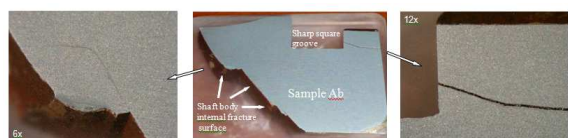


Figure 19. Polished and etched specimen Ab, showing some cracks formed on a spline tooth and on the shaft body internal fracture surface. It is also seen that the groove of this broken quill shaft A is a sharp square, without any radius applied. Beside that the splines pitch diameter is made less than the body shaft diameter



Figure 20. Microstructures obtained from sample Ab at a cracked spline tooth indicated by rectangular grid



Figure 21. Microstructures obtained from sample Ab at an area located in the shaft body internal fracture surface indicated by rectangular grid

Preparation of specimens obtained from the fatigue fracture area of the broken quill shaft A is shown in Fig. 22. Three specimens were made in transverse direction from three different fracture locations, namely sample A1 at location around the fatigue crack initiation site and propagation area, sample A2 at location around the other fatigue crack initiation site between the spline tooth/groove section and its propagation area, and sample A3 at location around the final fracture area of the cup like fracture. For specimen A1, its microstructures are presented in Figs. 23 and

24. All microstructures obtained are similar in all locations either in the fatigue crack initiation site, in the fatigue crack propagation area, in area around the splines teeth, or in the internal part of the spline body shaft. The microstructures obtained are a mixture of bainite or tempered martensite, fine pearlite and ferrite. Most of the microstructures obtained from sample A2 in most locations are similar with those obtained from sample A1 containing a mixture of bainite or tempered martensite, fine pearlite and ferrite (see Figs. 25 to 28). The only difference was found at location around the final fracture area (see Fig. 27) in which the microstructures experienced some plastic deformation due to surface rubbing effect that may have occurred during the final fracture process of the quill shaft A.

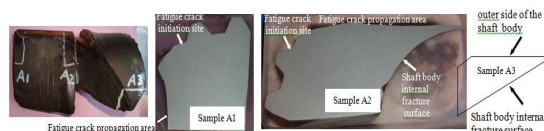


Figure 22. Preparation of specimens obtained from the fatigue fracture area of the broken quill shaft A at three different locations (A1, A2, and A3)



Figure 23. Microstructures obtained from sample A1 at fatigue crack initiation site indicated by rectangular grid



Figure 24. Microstructures obtained from sample A1 at location indicated by rectangular grid

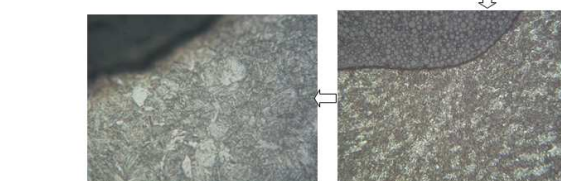
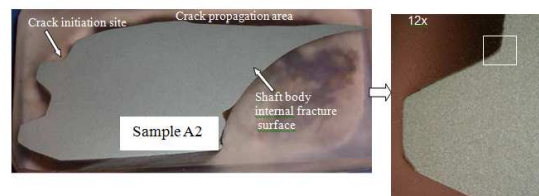


Figure 25. Microstructures obtained from sample A2 at location around fatigue crack initiation site indicated by rectangular grid

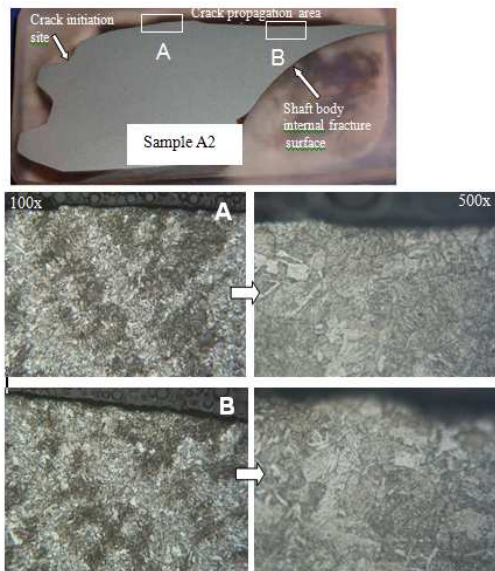


Figure 26. Microstructures obtained from sample A2 at location around the fatigue crack propagation area indicated by rectangular grid



Figure 27. Microstructures obtained from sample A2 at location around the shaft body final fracture area indicated by rectangular grid

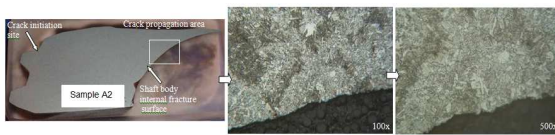


Figure 28. Microstructures obtained from sample A2 at location around the shaft body internal fracture surface indicated by rectangular grid. In this area, no any plastic deformation is observed, indicating that this area was still within the fatigue crack growth area

Microstructures obtained from sample A3 at locations around the final fracture area of the shaft body internal fracture surface are not presented in this paper. In these locations however, the metal surface was probably subjected to a high friction due to some rubbing effect occurred and this may have generated a very high temperature there.

Preparation of specimens obtained from the section of the unbroken quill shaft B is presented in Fig. 29. Two specimens were prepared, one in transverse direction (sample B1) and one in axial direction (sample B2). The microstructures obtained from sample B1 at different locations are exhibited in Figs. 30 and 31. All microstructures obtained are similar with the microstructures obtained from the previous metallographic examinations either around the tooth root of the splines, on the spline tooth top, or in the splined shaft body

which always containing some mixture of bainite or tempered martensite, fine pearlite and ferrite.

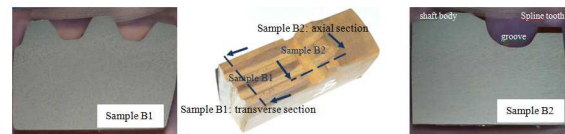


Figure 29. Preparation of specimens obtained from the section of the unbroken quill shaft B. The specimens were prepared in transverse direction (sample B1) and in axial direction (sample B2), respectively



Figure 30. Microstructures obtained from sample B1 located around the spline tooth as indicated by rectangular grid



Figure 31. Microstructures obtained from sample B1 at location indicated by rectangular grid



Figure 32. Microstructures obtained from sample B2 at location around the groove as indicated by rectangular grid



Figure 33. Microstructures obtained from sample B2 at location around the shaft body as indicated by rectangular grid

For specimen B2, area being examined includes the groove and the shaft body of the unbroken quill shaft in axial direction. It is seen in Fig. 32, the groove of the quill shaft B is provided with a proper radius, whereas the groove of the broken quill shaft A shown in Fig. 19 was a sharp square without any radius applied. Furthermore, similar microstructures obtained from sample B1 are also obtained from sample B2 (see Figs. 32 and 33). All microstructures obtained from different test locations exhibit a mixture of bainite or tempered martensite, fine pearlite and ferrite. Since there are no any significant different between the microstructures at the tooth surface

and the internal spline body, the microstructures obtained in this sample B2 further confirm that the splines of the unbroken quill shaft B has not been given any surface treatment or case hardening process. The application of such surface treatment to the splined shaft is considered very useful to increase the fatigue strength of the quill shaft significantly^[3]. Furthermore, the microstructures obtained in samples B1 and B2 obviously do not exhibit any significant defects that may have contributed to the acceleration of the quill shaft failure.

F. Hardness Test and Analysis

A hardness survey was carried out on all specimens at different test locations using the same specimens for metallographic examination. This hardness test was performed using Vickers method at a load of 5 kg (HV5). The hardness test results obtained are given in Table 3. Table 3 presents the hardness test results obtained from samples Aa and Ab of the broken quill shaft A. Samples Aa and Ab were obtained from the splined shaft section with no main fatigue fracture. From Table 3 it can be seen that the hardness variation obtained at different test locations is about close to each other ranging from 296 HV to 317 HV for sample Aa and from 283 HV to 310 HV for sample Ab. These hardness test results further supported the results obtained from the metallographic examination that the splined quill shaft A has not been given any surface treatment or case hardening to increase its surface hardness. It can also be seen from Table 3 that the average hardness value obtained from sample Aa is 305.75 HV or equivalent to 291 HB, whereas the average hardness value obtained from sample Ab is 297.71 HV or equivalent to 283 HB. From this average hardness value obtained it can be concluded that the hardness as well as the tensile strength of the quill shaft material A apparently did not meet the material specification AISI 4340 in its normalized condition (see also Tables 1 and 2). This also indicated that the quill shaft material A has not been subjected to a proper manufacturing or heat treatment process. The application of surface treatment on the splined shaft is therefore very important to further increase the level of its surface hardness that may improve its fatigue strength significantly.

From Table 3, it can also be seen the hardness test results obtained from the internal part of the splined shaft body for both broken quill shaft A (sample A1 to A3) and the

unbroken quill shaft B (sample B1 and B2). Variation in hardness among different test locations in each sample is about close to each other indicating that the shaft splines for quill shaft A and B had not been given any surface treatment or case hardening. In addition, the average hardness value obtained from the two quill shafts A and B is much lower than the hardness value according to the material specification AISI 4340, and this further confirmed that the splined shaft material for quill shafts A and B have not been subjected to a proper manufacturing or heat treating process.

From the aforementioned results and discussion, most likely the hardness or tensile strength of the existing splined shaft material were not sufficient to withstand the operating stress level occurred on the quill shaft and therefore the quill shaft was susceptible to fatigue cracking, especially in the spline tooth root/groove section where a high stress concentration was present. For material specification AISI 4340 containing about 0.40 wt % carbon, the hardness level could be increased to reach a minimum hardness of 382 HV or 363 HB by performing a good manufacturing and/or heat treating process to obtain a complete microstructure of bainite and/or tempered martensite without any formation of ferrite or pearlite^[4]. The presence of this ferrite and/or pearlite may have reduced the strength or hardness of the shaft material significantly. In addition, the application of surface treatment or case hardening is therefore very useful, particularly on the shaft splines where a high stress concentration is present.

Table 3 Hardness survey obtained from samples Aa and Ab, A1 to A3 and from samples B1 and B2. Sample Aa and Ab were prepared in transverse and axial direction of the broken quill shaft A. Samples A1, A2 and A3 were prepared from the fatigue fracture area of the broken quill shaft A, while samples B1 and B2 were prepared from the unbroken quill shaft B

No	Vickers Hardness Number, HV						
	Sample Aa	Sample Ab	Sample A1	Sample A2	Sample A3	Sample B1	Sample B2
1	313	306	317	306	262	309	317
2	309	310	313	317	293	302	332
3	303	283	299	293	306	371	309
4	306	303	293	259	302	345	328
5	306	286	310	223	306	341	303
6	317	328	-	302	300	-	358
7	296	268	-	303	-	-	313
8	296	-	-	274	-	-	336
9	-	-	-	283	-	-	-
10	-	-	-	321	-	-	-
Average	305.75	297.71	306.4	288.1	294.83	333.6	324.5
HB	291	283	292	274	280	318	309

G. SEM Fractography and EDS Analysis

Samples for SEM fractography and EDS analysis were cut-off from the surface fracture of the broken quill shaft A at different locations. One sample was sectioned from the fatigue crack propagation area located close to

the crack initiation site near to the edge end of the spline tooth, and its SEM micrographs obtained are presented in Fig. 34, showing the fatigue crack direction from lower left to the upper right. Fatigue striations were not resolvable at any location, and the entire fatigue fracture surface displayed similar crystallographic features. Not all metals form distinct striation in fatigue, and those that do may not form striations under all stress ranges depending on material and loading conditions (as well as condition of the fracture surface)^[4]. However, the absence of striations may not mean that fatigue did not occur. Further evidence of the occurrence of fatigue fracture was also indicated by the fact that no any plastic deformation in the form of dimple fracture was observed on most of the SEM microfractographs shown in Fig. 34.

The corresponding EDS spectrum obtained from fatigue crack propagation area/crack initiation site are presented in Figs. 35 and 36. The EDS spectrum show some major elements of the low-alloy steel from which the broken quill shaft A was made such as: Fe, C, Ni, Cr, Mo, Si and Al. In addition, other significant elements were also present on most of the EDS spectrum such as C and O. The high C content found was not to represent the real carbon content of the fracture surface deposit, but this was very much influenced by the sample preparation or the specimen holder, whereas the high O content observed may be related to the oxide scales that may have formed on the fracture surface. It is also clearly seen from Figs. 35 and 36 that no any corroding element was present on most of the fracture surface deposit of the broken quill shaft A around its initial fatigue crack/fatigue propagation area.

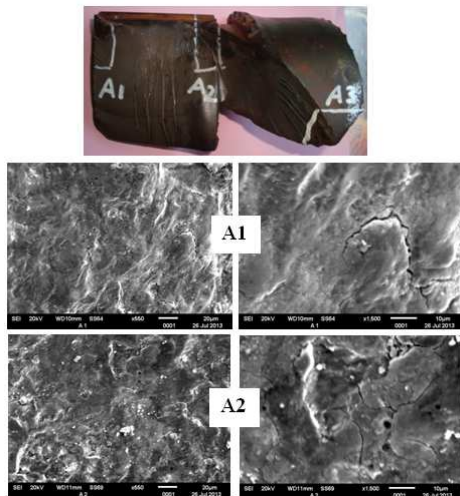


Figure 34. SEM microfractographs obtained from fracture surface of the broken quill shaft A around the fatigue crack initiation sites A1 and A2, respectively

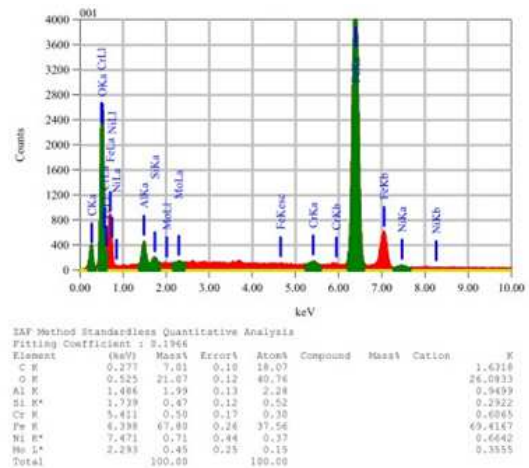


Figure 35. EDS spectrum of elements representing the corresponding composition of fracture surface at the broken quill shaft A at location around the fatigue crack initiation site A1

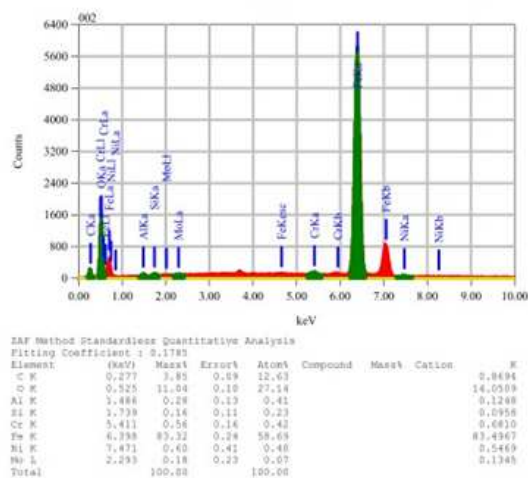


Figure 36. EDS spectrum of elements representing the corresponding composition of fracture surface at the broken quill shaft A at location around the fatigue crack initiation site A2

4. CONCLUSIONS

From the results of metallurgical assessment obtained, a number of conclusions can be drawn as follows:

The results of chemical analysis obtained show that the material used for the quill (intermediate) shaft is very much close and met to the material specification of AISI 4340. However, from the results of tensile and hardness tests obtained, the material used apparently do not meet to the material specification AISI 4340 in the as-normalized condition. The low tensile strength and hardness of the quill shaft material in comparison with the standard material was very much influenced by its microstructures which contained a mixture of bainite or tempered martensite, pearlite, and ferrite. The presence of pearlite and especially ferrite in the microstructures could reduce the mechanical

properties quite significantly. Based on the above mentioned condition, it is most likely that the quill shaft material had not been subjected to a proper manufacturing and/or heat treating processes. From the microstructures and hardness test results obtained it was also found that the splines of the quill shaft material has not been given any surface treatment or case hardening, although this surface treatment is obviously very useful in improving its service life especially against any fatigue cracking.

According to the fracture topography and mode of failure, the broken quill shaft has been experiencing fatigue fracture that was caused by a combination of stresses of shear stress, bending stress and torsional stress. The fatigue fracture was initiated from the tooth root of the shaft splines and propagated into two directions. Under the contact engagement between the shaft splines and the coupling hub splines, due to the level of shear stress and bending stress was quite higher than the torsional stress, the fatigue crack propagated anticlockwise in transverse and radial direction. For the splines shaft located outside of the contact engagement area, due to no shear stress was present and the level of bending stress decreased, then the fatigue crack propagation was predominantly affected by the torsional stress. Therefore, the fatigue path turned into an anticlockwise direction approximately 45° to the shaft axis. As the bending stress continued to decrease, the fatigue crack direction also changed and formed a radial “whirlpool” crack pattern prior to the fast growing final fracture to form cup and cone like fractures. It was also found that the final fracture zone of the radial “whirlpool” cup like fracture of the broken quill shaft was relatively larger than the crack propagation zone in that particular area. This indicated that the fatigue fracture pattern of the broken quill shaft was produced by a high nominal stress with a severe stress concentration.

The fatigue fracture due to high nominal stresses experienced by the quill shaft during its operation may have been caused by the low strength of the material used for the quill shaft and/or due to some severe load cycling conditions were subjected to the compressor during its operation. In addition, the fatigue fracture was also affected by severe stress concentration experienced by the quill shaft caused by several factors that may have cooperated one to the other, such as: design or geometric factor of the splines including the

pitch diameter of the splines which was always made smaller than the shaft body diameter, the sharp corner or edges of the teeth, as well as the sharp edges of the teeth/groove section. Moreover, the length of the spline teeth was likely a little bit short and this may have also influenced to the high stress concentration present in the splines. A number of secondary fatigue cracks were also formed on the other spline teeth of the broken quill shaft. However, these secondary fatigue cracks did not always form along the spline tooth root, indicating that the shaft splines did not make any good contact engagement with the coupling hub splines due probably to some misalignment and/or some geometric clearance problem and shifted the stress concentration from its position. Other test results also confirmed that corrosion may have not contributed to the acceleration of the quill shaft failure. In addition, other interesting evidence was also found that the end plate bolt hole was apparently acting as a fatigue crack stopper.

ACKNOWLEDGEMENTS

The author wishes to express his gratitude to the members of the Department of Mechanical Engineering, Faculty of Industrial Technology of the National Institute of Science and Technology (ISTN) for their support and encouragement in publishing this work.

REFERENCES

- [1] A. Singhal and R.K. Mandloi, “Failure Analysis of Automotive FWD Flexible Drive Shaft-A Review,” *International Journal of Engineering Research and Applications (IJERA)*., vol.3, issue 1, pp. 577-580, 2013.
- [2] A. Osman, “Fatigue Failure of a Rear Axle Shaft of an Automobile,” *Engineering Failure Analysis*., vol. 13, pp. 1293-1302, 2006.
- [3] M. Godec, D. Mandrino and M. Jenko, “Investigation of the Fracture of a Car’s Drive Shaft,” *Engineering Failure Analysis*., vol. 16, pp. 1252-1261. 2009.
- [4] A. Yadav, “Failure Analysis of Compressor and Camshaft Gear-An Experimental Approach,” *International Journal of Science*., Engineering and Technology Research (IJSETR), vol. 1, issue 5, pp. 80-85, 2012.



PENGARUH ANNEAL HARDENING DAN % REDUKSI WARM ROLLING TERHADAP SIFAT MEKANIK PADUAN Cu-Zn 70/30

Eka Febriyanti^{*a,b}, Dedi Priadi^a, Rini Riastuti^a

^aDepartemen Teknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok

^bBalai Besar Teknologi Kekuatan Struktur (B2TKS), Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT),

Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan

E-Mail: * eka.febriyanti@bppt.go.id

Masuk Tanggal : 03-02-2016, revisi tanggal : 25-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Intisari

Paduan tembaga memiliki banyak kegunaan dalam bidang industri. Namun, dalam aplikasinya membutuhkan sifat mekanis yang tinggi. Oleh karena paduan tembaga sulit dilakukan pengerasan secara konvensional seperti *alloying*, *precipitation hardening*, dan *dispersion hardening* maka yang dilakukan adalah dengan mekanisme *anneal hardening* melalui proses anil pada suhu 150-300 °C. Pada penelitian ini, paduan Cu-Zn 70/30 dilakukan *warm rolling* pada suhu 300 °C dengan presentase reduksi 50% dan 60%. Karakterisasi yang dilakukan setelah proses di atas adalah uji kekerasan secara mikro, uji tarik, pengamatan metalografi, dan analisa dengan FESEM (*field emission scanning electron microscope*). Hasil pemeriksaan menunjukkan bahwa efek *anneal hardening* muncul pada suhu 300 °C yang diikuti dengan peningkatan nilai kekerasan dan kekuatan tarik, namun persen elongasinya menurun. Dengan semakin besarnya % reduksi *warm rolling* diikuti dengan proses *anneal* yang dilakukan terhadap paduan Cu-Zn 70/30 mengakibatkan terjadinya *anneal hardening*. Hal ini disebabkan karena adanya unsur Zn yang tersegregasi dalam dislokasi dan teramati dengan FESEM sebagai pita-pita deformasi (*deformation band*). Dengan meningkatnya % reduksi yang diberikan pada paduan juga akan menghasilkan pita-pita deformasi yang semakin rapat dan tebal.

Kata Kunci: Paduan Cu-Zn 70/30, Warm rolling, Anneal hardening, % reduksi, Pita deformasi

Abstract

Copper alloy has many uses in industry. However, in its application requires high mechanical properties. Therefore, copper alloys has been hardened conventionally by solution and/or precipitation hardening and dispersion hardening then is experienced with anneal hardening mechanism through an annealing process at 150-300 °C. In this research, Cu-Zn 70/30 alloys was subjected to warm rolling with 50% and 60% in reduction percentage followed by annealing. Several examinations was done after warm rolling such as microhardness testing, tensile testing, metallography, and FESEM (*field emission scanning electron microscope*). The results show that anneal hardening was occurred in the temperature of 300 °C followed by increasing of hardness value, tensile strength, and decreasing of elongation. Anneal hardening mechanism in Cu-Zn 70/30 was obtained by increasing % reduction during warm rolling and anneal process. This is caused by Zn element which is segregated into dislocation and observed with FESEM analysis as deformation band. With increasing of % reduction to Cu-Zn 70/30 alloy will also results denser and thicker deformation bands.

Keywords: Cu-Zn 70/30 alloy, Warm rolling, Anneal hardening, % reduction, Deformation band

1. PENDAHULUAN

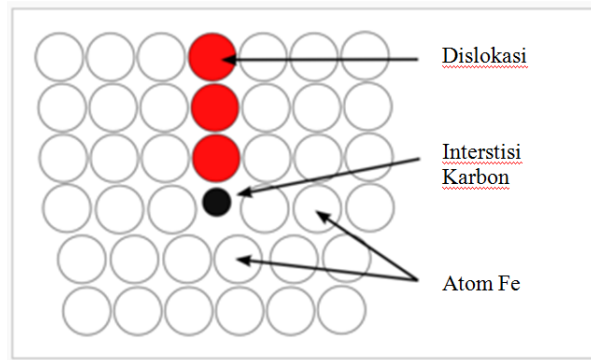
Paduan tembaga banyak digunakan sebagai material kontak pegas karena sifat konduktivitas, ketahanan korosi, mampu bentuk, perilaku non magnetik, dan kekuatan luluh terhadap rasio modulus elastis—yang tinggi, namun paduan tembaga memiliki

ketahanan yang rendah terhadap pelunakan pada suhu *moderate*^[1]. Selain itu, tembaga juga sulit dikeraskan secara konvensional dengan *alloying*, *precipitation hardening*, dan *dispersion hardening*^[2]. Oleh karena itu, hal ini menjadi masalah yang cukup besar bagi industri.

Beberapa tahun terakhir telah dilihat upaya besar yang ditujukan untuk mengeksplor perbaikan sifat material seperti kekuatan, konduktivitas, dan dapat mempertahankan kekuatan pada suhu tinggi dalam paduan tembaga^[1]. Salah satu mekanisme yang digunakan untuk meningkatkan sifat mekanik dari paduan tembaga fasa tunggal yaitu penguatan yang dilakukan ketika paduan tembaga dalam kondisi hasil *rolling* lalu dianil pada suhu 150-300 °C yang disebut dengan *anneal hardening*. Namun, mekanisme yang bertanggung jawab terhadap *anneal hardening* yang terjadi di rentang suhu tersebut belum dapat sepenuhnya dipahami^[3].

Beberapa penelitian tentang *anneal hardening* antara lain dilakukan pada paduan coran tembaga yang menunjukkan bahwa *ordering* atom merupakan mekanisme yang paling bertanggung jawab untuk menghasilkan efek pengerasan^[4]. Selain itu, penelitian lebih rinci baru-baru ini juga dilakukan terhadap paduan Cu-Al dan menghasilkan kesimpulan bahwa mekanisme pengerasan didominasi oleh segregasi *solute*^[1]. Mekanisme *anneal hardening* pada paduan Cu-Zn berbeda dengan mekanisme pengerasan lainnya seperti *solute clusters*, *ordered clusters*, dan *precipitation hardening*. Selain itu, penelitian sebelumnya terhadap *anneal hardening* pada paduan Cu-Zn juga menunjukkan bahwa jumlah penguatan meningkat dengan penambahan % reduksi *cold rolling* dan dengan penambahan konsentrasi elemen paduan^[1,3-4].

Mekanisme *anneal hardening* pada paduan Cu-Zn sering dianalogikan dengan fenomena atmosfer cottrell biasanya muncul dalam logam berstruktur kristal BCC, seperti besi atau nikel dengan atom pengotor (*impurity*) yang kecil, seperti karbon atau nitrogen. Fenomena cottrell berhubungan dengan atom interstisi yang sedikit mendistorsi kisi lalu menghasilkan medan tegangan sisa yang mengelilingi interstisi. Selanjutnya, medan tegangan yang muncul dapat direlaksasi dengan difusi atom interstisi menuju dislokasi yang mengandung gap kecil pada intinya seperti yang terlihat pada Gambar 1. Namun, setiap atom terdifusi masuk ke dalam inti dislokasi maka akan tetap terkunci di sana. Oleh karena itu, setiap dislokasi yang tertahan oleh atom interstisi maka dibutuhkan sedikit tambahan gaya untuk melepaskan dislokasi sebelum *yield* sehingga menghasilkan *upper yield point* dalam grafik tegangan versus regangan^[5].



Gambar 1. Ilustrasi atmosfer cottrell, dimana atom karbon tersegregasi dalam dislokasi^[11]

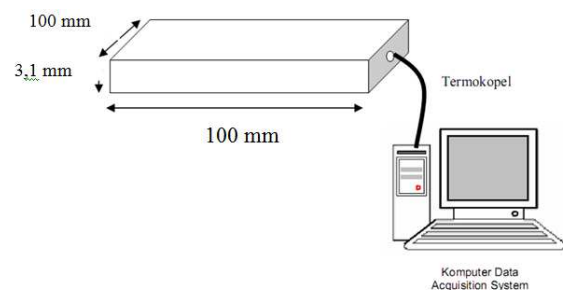
Oleh karena itu, tujuan dari penelitian yang dilakukan saat ini adalah untuk menemukan kondisi % reduksi optimal yang menyebabkan efek *anneal hardening* dalam paduan Cu-Zn 70/30 pada suhu *warm rolling* 300 °C.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

Paduan Cu-Zn 70/30 dalam penelitian ini memiliki komposisi seperti yang terlihat pada Tabel 1. Pengujian komposisi material paduan Cu-Zn 70/30 dilakukan dengan menggunakan OES (*optical emission spectroscopy*).

Tabel 1. Komposisi paduan Cu-Zn 70/30 yang digunakan dalam penelitian ini

Unsur	Penelitian (%berat)	Target* (%berat)
Cu	69,5	69,5-72
Zn	30,7	sisa
Fe	0,026	~ maks. 0,05
Sn	0,0062	~ maks. 0,03
Al	< 0,002	~ maks. 0,03
Ni	-	~ maks. 0,2
As	< 0,001	~ maks. 0,02
Pb	< 0,005	~ maks. 0,05
Si	< 0,005	~ maks. 0,01
Mn	0,0052	~ maks. 0,04
P	< 0,003	~ maks. 0,05
Sb	-	~ maks. 0,01
Bi	-	~ maks. 0,04

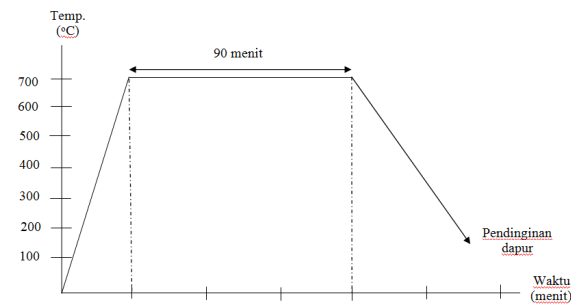


Gambar 2. Ilustrasi rangkaian pengujian *warm rolling*^[6]

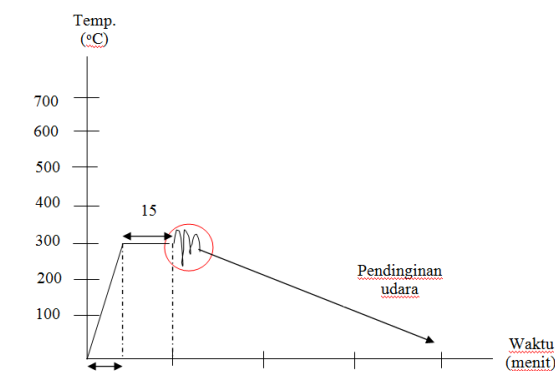
Ukuran sampel yang digunakan dalam penelitian ini adalah pelat berdimensi 100 mm x 100 mm x 3,1 mm seperti yang ditampilkan pada Gambar 2, lalu dihubungkan dengan kawat termokopel tipe K berdiameter 2 mm.

Sedangkan pengukuran suhu dilakukan dengan menggunakan data *acquisition system* yang dihubungkan dengan perangkat komputer.

Proses deformasi *warm rolling* didahului dengan pemanasan sampel pada dapur karbolit dengan suhu 700 °C selama 90 menit, dilanjutkan proses *roll* dengan menggunakan mesin *roll* kapasitas 20 tonF dan parameter deformasi *rolling double pass reverse* dengan % reduksi sebesar 50% dan 60% yang dilanjutkan dengan pendinginan udara.



Gambar 3. Diagram tahapan homogenisasi pada suhu 700 °C selama 90 menit^[7]

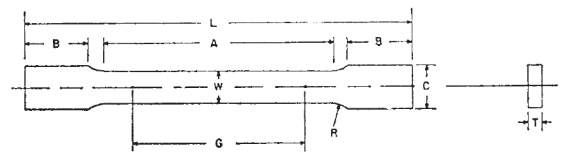


Gambar 4. Diagram tahapan *warm rolling* pada suhu 300 °C dengan metode *double pass reversible*

Penelitian ini diawali dengan pemanasan awal sampel dari suhu ruang ke suhu 700 °C selama 30 menit lalu ditahan selama 90 menit untuk proses homogenisasi yang bertujuan untuk menghasilkan ukuran butir yang lebih seragam, kemudian dilanjutkan dengan pendinginan dalam oven ke suhu ruang seperti yang terlihat pada Gambar 3. Setelah itu dilakukan pemanasan ke suhu 300°C dengan waktu 15 menit dan ditahan selama 15 menit lalu dilakukan *warm rolling* secara *double pass reversible* dengan % reduksi sebesar 50% dan 60% selanjutnya dilakukan pendinginan di udara, tahapan proses seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.

Proses *warm rolling* dilanjutkan dengan pengujian tarik. Sampel uji tarik mengacu pada standard ASTM E8^[8] dengan menggunakan

mesin uji tarik *Servopulser Shimadzu* (Gambar 5).



Gambar 5. Sampel uji tarik dari paduan Cu-Zn 70/30 dimana L = minimal 100 mm, G = 25 mm, dan C = 10 mm

Untuk menghitung nilai kekuatan tarik maksimum (UTS, *ultimate tensile strength*), kekuatan luluh (YS, *yield strength*), dan ϵ (elongasi) dari material paduan Cu-Zn 70/30 menggunakan persamaan sebagai berikut^[2]:

$$\sigma_{UTS} = F_{max}/A_0 \quad (1)$$

$$\epsilon = (l_{max}-l_0)/l_0 \quad (2)$$

Dari sampel paduan Cu-Zn 70/30 pada posisi searah *roll* dilakukan analisa morfologi struktur mikro menggunakan mikroskop optik dan FE-SEM (*field emission scanning electron microscope*). Perubahan morfologi struktur Cu-Zn 70/30 merupakan pengamatan perubahan bentuk butir, aliran deformasi material, dan cacat-cacat mikro baik di permukaan maupun di dalam butir yang mungkin timbul dari proses *warm rolling*. Preparasi sampel uji berdasarkan ASTM E3 – 01^[9]. Larutan etsa yang digunakan adalah ferric klorida atau 10% FeCl₃ yang terdiri atas 10 gr FeCl₃ dan 100 ml alkohol 96%^[6].

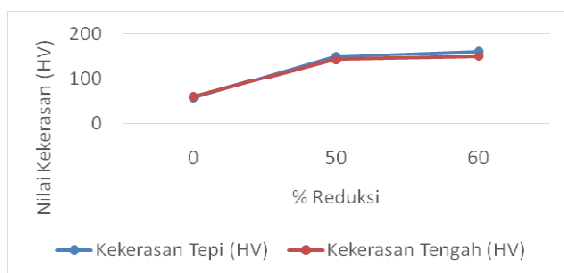
Pengujian kekerasan dilakukan secara mikro menggunakan metode Vicker's sesuai standar ASTM E92^[10] pada bagian tepi maupun di bagian tengah paduan Cu-Zn 70/30 hasil *warm rolling* yang memiliki ketebalan $\leq 3,1$ mm.

3. HASIL DAN DISKUSI

Gambar 6 menunjukkan hubungan antara % reduksi *warm rolling* dengan nilai kekerasan pada paduan Cu-Zn 70/30. Kekerasan paduan meningkat seiring dengan meningkatnya % reduksi karena adanya *deformation strengthening*. Nilai kekerasan maksimum yang dapat dicapai adalah 161,5 HV pada % reduksi 60%.

Peningkatan nilai kekerasan secara signifikan dari kondisi paduan awal tanpa perlakuan dan setelah *warm rolling* dengan 60% reduksi berhubungan dengan adanya fenomena *anneal hardening* yang ditunjukkan dengan adanya pita-pita deformasi (*deformation band*) dalam struktur paduan Cu-

Zn 70/30. Kekerasan awal paduan Cu-Zn 70/30 sekitar 60 HV. Sedangkan setelah *warm rolling* kekerasan mencapai 161,15 HV di bagian tepi dan 150,38 HV di bagian tengah. Hasil penelitian S.Nestorovic, dkk.^[4] yang melakukan *cold rolling* pada ingot tembaga murni dan ingot tembaga (dengan kandungan aluminium 8%) dan % reduksi sebesar 30%, 50%, dan 70% lalu dilanjutkan proses anil sampai suhu rekristalisasinya. Ketika suhu mencapai 180-300 °C menunjukkan adanya *anneal hardening* dari kedua ingot tembaga yang berdampak pada meningkatnya kekuatan dan kekerasan.

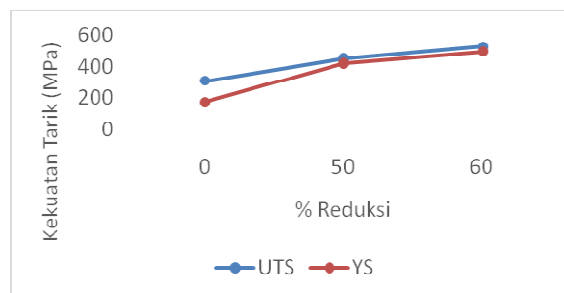


Gambar 6. Hubungan antara % reduksi dengan kekerasan (HV) pada bagian tepi dan tengah dari paduan Cu-Zn 70/30 yang dilakukan *warm rolling* pada suhu 300 °C

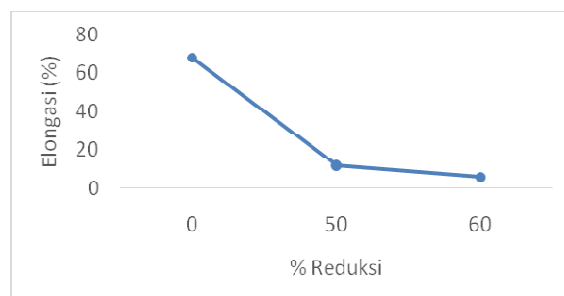
Pada penelitian lainnya S.Nestorovic^[3] melakukan pembuatan produk dengan proses metalurgi serbuk dari paduan tembaga Cu-4%Zn, Cu-8%Zn, Cu-5%Ni-2%Sn, dan tembaga murni lalu dilanjutkan dengan *cold rolling* pada 30%, 50%, dan 70% reduksi menghasilkan peningkatan kekerasan dengan bertambahnya % reduksi. Setelah dianil pada rentang suhu 50 sampai dengan 500 °C, ternyata didapatkan kekerasan optimal pada suhu 180-400 °C. Pada suhu di bawah 180 °C terjadi *anneal hardening* yang ditandai dengan meningkatnya kekerasan, kemudian menurun setelah mencapai suhu 400 °C yang disebabkan adanya pertumbuhan butir.

Menurut S.Nestorovic^[4] pada penelitian terhadap tembaga murni dan paduan Cu-8%Zn menunjukkan bahwa paduan Zn dapat meningkatkan suhu rekristalisasi di atas 350 °C dibandingkan tembaga murni untuk % reduksi 30%, 50%, dan 70%. Sedangkan pada % reduksi mencapai 70% nilai kekerasan pada paduan Cu-Zn 92/8 sangat tinggi. Hal tersebut menunjukkan bahwa efek *anneal hardening* akan semakin meningkat dengan peningkatan % reduksi *cold rolling*. Fenomena *anneal hardening* yang diikuti dengan peningkatan kekerasan pada paduan Cu-Zn 92/8 terjadi di bawah suhu rekristalisasi pada rentang suhu 180-300 °C dan rentang waktu anil 120-240

menit. Fenomena *anneal hardening* terjadi karena tersegregasinya unsur paduan yang terlarut dalam Cu ke arah dislokasi yang dianalogikan dengan pembentukan atmosfer Cottrell pada larutan padat interstisi. Hal ini menyebabkan tegangan alir meningkat karena pengikatan atom paduan terlarut dalam dislokasi. Efek *anneal hardening* terjadi di bawah suhu rekristalisasi pada rentang suhu 177-377 °C yang diikuti dengan peningkatan kekerasan. Selanjutnya proses peningkatan kekerasan semakin bertambah dengan peningkatan % reduksi *cold rolling*^[11]. Atau dengan kata lain efek *anneal hardening* tercapai ketika paduan Cu dalam kondisi *cold rolling* dilanjutkan dengan perlakuan panas^[1,4]. Efek *anneal hardening* biasanya terjadi pada material Cu-Zn dalam rentang suhu 152-300 °C selama 120 sampai dengan 240 menit pemanasan^[3].



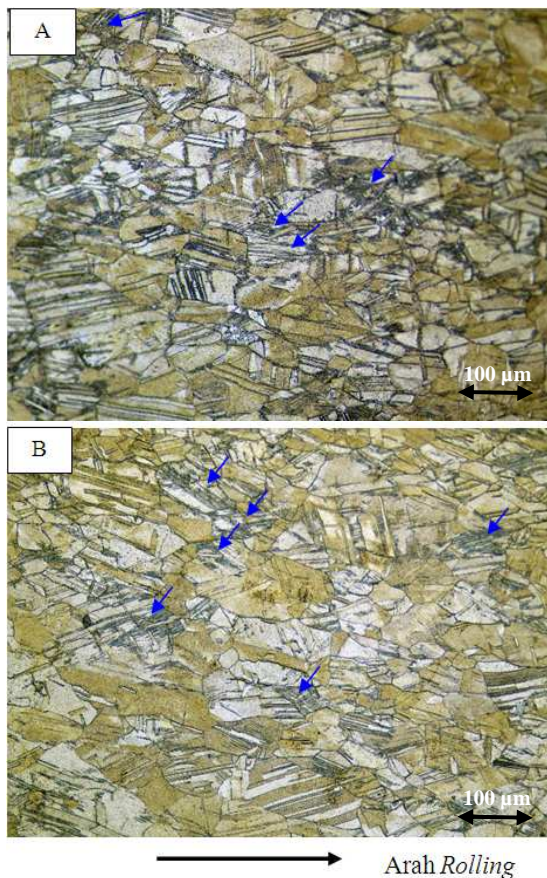
Gambar 7. Hubungan antara % reduksi dengan UTS maupun YS (MPa) pada paduan Cu-Zn 70/30 yang dilakukan *warm rolling* pada suhu 300 °C



Gambar 8. Hubungan antara % reduksi dengan elongasi (%) pada paduan Cu-Zn 70/30 yang dilakukan *warm rolling* pada suhu 300 °C

Gambar 7 menunjukkan hubungan nilai kekuatan tarik maksimum (UTS) dan kekuatan luluh (YS) terhadap % reduksi *warm rolling*. Hal ini dapat dilihat bahwa UTS dan YS^[12] meningkat dengan bertambahnya % reduksi. Sedangkan, dari hubungan antara persentase elongasi dan % reduksi menunjukkan bahwa semakin meningkatnya % reduksi *warm rolling* maka persentase elongasi material paduan Cu-Zn 70/30 semakin menurun seperti yang terlihat pada Gambar 8.

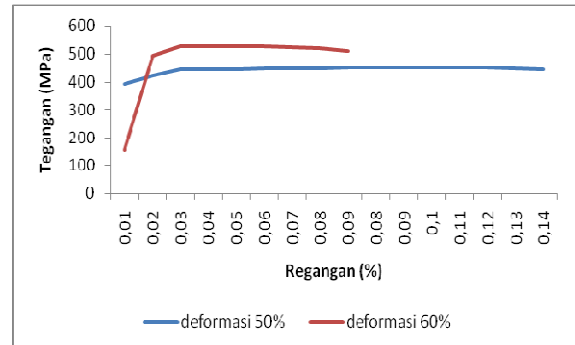
Dalam penelitian ini pengaruh dari *anneal hardening* masih sangat tinggi dalam paduan ketika deformasi *warm rolling* pada suhu 300 °C dengan persentase reduksi 60%. Hal ini ditandai dengan peningkatan kekerasan dan kekuatan tarik, dimana dengan semakin meningkatnya persentase reduksi maka kekuatan tarik semakin meningkat. Kekuatan tarik maksimum (UTS) meningkat dari 308 MPa menjadi 525 MPa dan kekuatan luluh (YS) meningkat dari 174,54 MPa menjadi 494,05 MPa seperti yang terlihat pada Gambar 7. Sedangkan nilai elongasinya menurun secara drastis dari 68% ke 12% pada persentase reduksi 50% seperti yang terlihat pada Gambar 8.



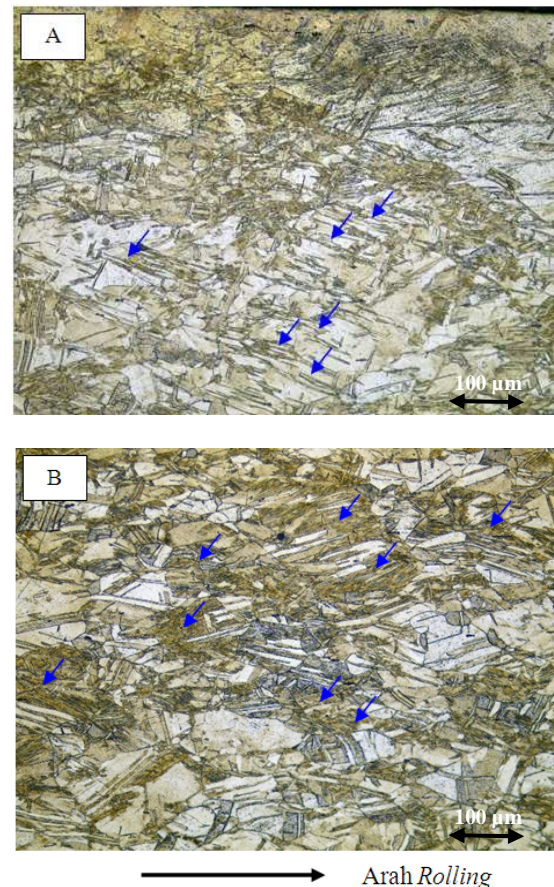
Gambar 9. Struktur mikro paduan Cu-Zn 70/30 hasil *warm rolling* pada suhu 300 °C dengan 50 % reduksi dengan mikroskop optik; (a) Bagian tepi, (b) Bagian tengah. Garis-garis berwarna hitam menggambarkan pita deformasi yang semakin banyak (ditunjukkan dengan panah). Etsa FeCl_3 10%

Gambar 9 menunjukkan mikro struktur dari paduan Cu-Zn 70/30 hasil proses *warm rolling* dengan 50 % reduksi. Pada gambar tersebut terlihat adanya garis-garis berwarna hitam di dalam butir. Garis-garis berwarna hitam tersebut adalah pita-pita deformasi (*deformation band*) yang dihasilkan dalam paduan setelah proses *anneal* dan dilanjutkan

dengan *warm rolling* pada suhu 300°C. *Deformation band* merupakan bukti bahwa paduan Cu-Zn 70/30 yang dilakukan *warm rolling* telah mengalami *anneal hardening*^[13,14,15]. Mekanisme *anneal hardening* diakibatkan oleh tersegregasinya unsur paduan Zn dalam dislokasi^[4].



Gambar 10. Grafik uji tarik pada paduan Cu-Zn 70/30 yang dilakukan *warm rolling* pada suhu 300 °C dengan % reduksi 50 dan 60



Gambar 11. Pengamatan struktur mikro untuk paduan Cu-Zn 70/30 hasil *warm rolling* pada suhu 300 °C, 60% reduksi (A) Bagian tepi, (B) Bagian tengah Etsa : FeCl_3 10%. Garis-garis sejajar dan berwarna hitam menggambarkan *deformation band* yang semakin banyak

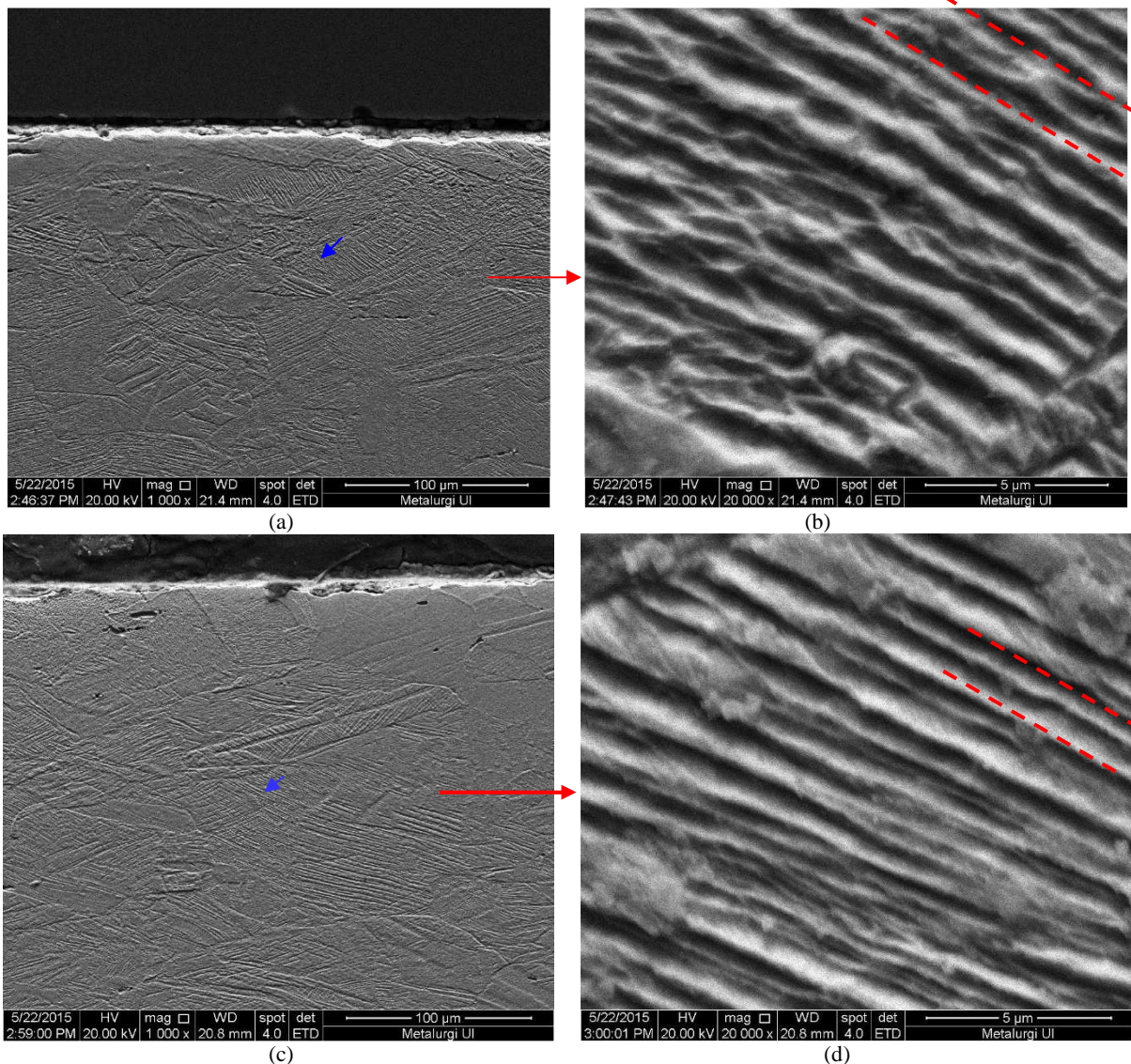
Gambar 11 menunjukkan mikro struktur dari paduan Cu-Zn 70/30 hasil proses *warm rolling* dengan 60% reduksi. Garis-garis sejajar yang menunjukkan *deformation band* semakin

jelas terlihat pada 60 % reduksi baik pada bagian tepi maupun tengah.

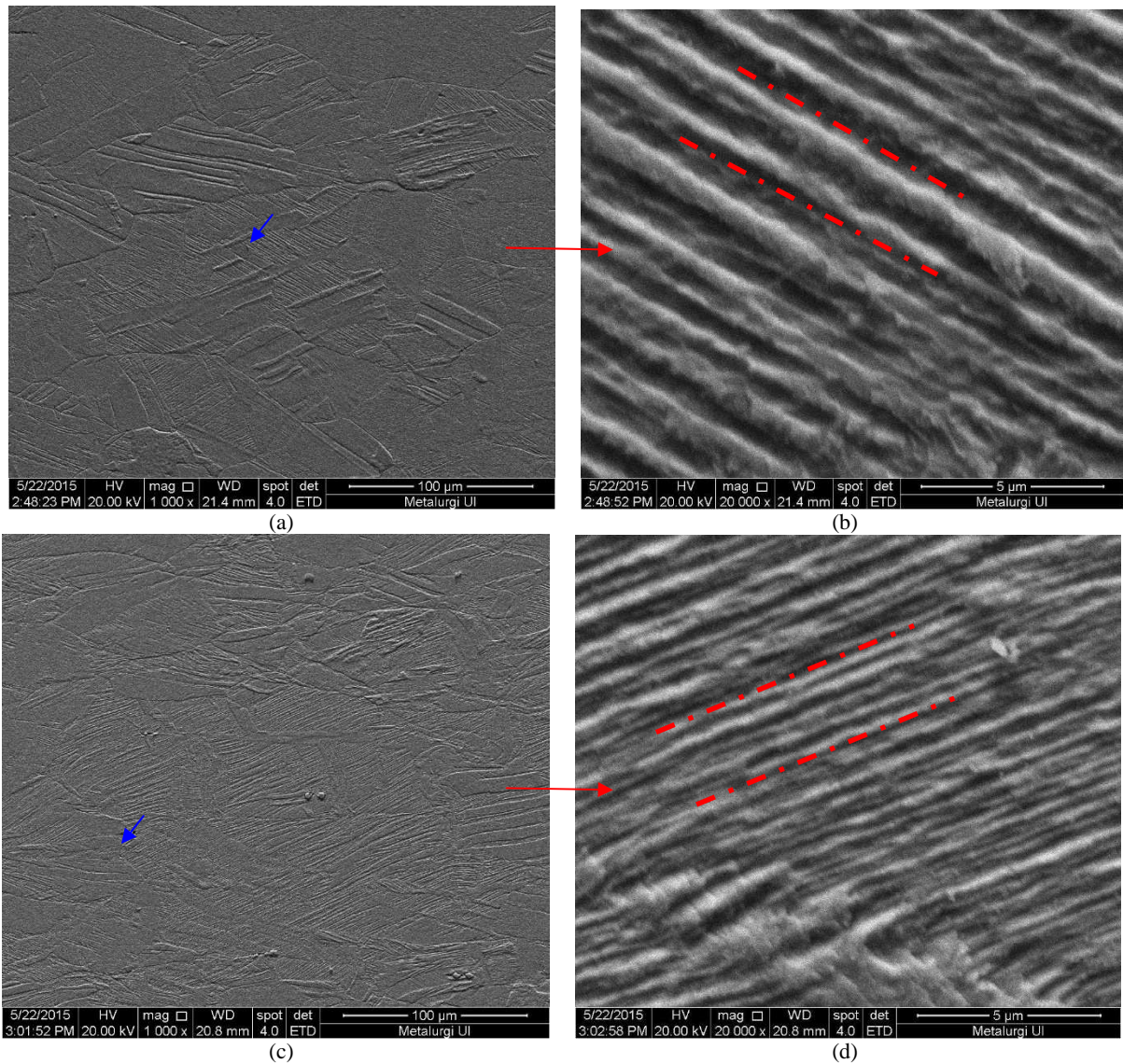
Deformation band dalam Gambar 9(a) - 9(b) dan Gambar 11(a)- 11(b) merupakan struktur yang terbentuk karena regangan yang besar¹⁵⁻²⁰⁾. Garis-garis yang muncul tersebut nantinya akan berkembang menjadi *shear band* apabila deformasi *warm rolling* dilakukan pada % reduksi yang lebih tinggi lagi. Selain itu, garis-garis sejajar tersebut juga akan memotong butir nantinya yang disebut dengan *microband*. Dislokasi bergerak akibat beban yang diberikan terhadap paduan Cu-Zn 70/30 menghasilkan garis-garis mikro. Daerah tersebut merupakan kumpulan dari dislokasi-dislokasi dari tiap-tiap butir yang menuju ke batas butir. Dislokasi berhenti di batas butir karena dislokasi tidak dapat bergerak lagi. Fenomena tersebut akan meningkatkan nilai kekerasan, kekuatan tarik,

dan penurunan elongasi^{2,13,16,17)}. Menurut Humphreys¹⁷⁾ paduan Cu-Zn 70/30 termasuk logam dengan energi salah susun rendah dan akan memperlihatkan *deformation band* pada deformasi dengan regangan kurang dari 0,8. Untuk proses *rolling*, *deformation band* akan membentuk sudut 30° terhadap arah dan bidang *rolling*.

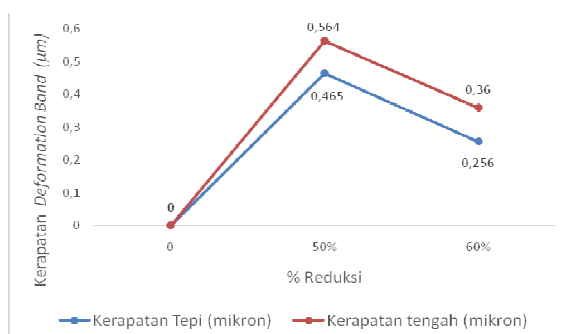
Gambar 12(a) - 12(b) dan Gambar 13(a) - 13(b) menunjukkan hasil pengamatan FE-SEM. Dari gambar tersebut terlihat bahwa dengan semakin besarnya % reduksi maka garis-garis sejajar yang menggambarkan *deformation band* akan semakin rapat dan teramati lebih jelas bahkan menyerupai struktur berbentuk lapisan. Selain itu, ukuran ketebalan garis sejajar juga terlihat semakin lebar.



Gambar 12. Pengamatan *deformation band* dalam paduan Cu-Zn 70/30 hasil *warm rolling* pada suhu 300 °C, pada bagian tepi dengan % reduksi dan perbesaran; (a)50%-1000X; (b)50%-20000X, perbesaran dari area (a) yang ditandai panah biru; (c) 60%-1000X; (d) 60%-20000X, perbesaran dari area (c) yang ditandai panah biru. Etsa : FeCl₃ 10%



Gambar 13. Pengamatan *deformation band* dalam paduan Cu-Zn 70/30 hasil *warm rolling* pada suhu 300 °C, pada bagian tengah dengan % reduksi dan perbesaran; (a)50%-1000X; (b)50%-20000X, perbesaran dari area (a) yang ditandai panah biru; (c) 60%-1000X; (d) 60%-20000X, perbesaran dari area (c) yang ditandai panah biru. Etsa : FeCl₃



Gambar 14. Hubungan antara % reduksi *warm rolling* dengan kerapatan *deformation band* yang terbentuk dalam paduan Cu-Zn 70/30

Dengan semakin meningkatnya % reduksi *warm rolling* maka *deformation band* yang terbentuk semakin banyak, yang artinya densitas dislokasi yang terdapat dalam *deformation band* semakin meningkat. Peningkatan densitas dislokasi secara

mikroskopik dibuktikan dengan penurunan jarak antar *deformation band* atau dapat disebut jarak antar *deformation band* yang satu dengan lainnya semakin rapat atau jarak antar *deformation band* semakin rendah yang terjadi pada deformasi yang lebih tinggi seperti yang terlihat pada Gambar 14^[17, 21-24].

4. KESIMPULAN

Proses *warm rolling* pada $T = 300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan % reduksi sebesar 50% dan 60% dalam paduan Cu-Zn 70/30 menghasilkan efek *anneal hardening* ditandai dengan adanya peningkatan kekuatan luluh, kekuatan tarik maksimum dan adanya penurunan elongasi dari paduan. Mekanisme peningkatan sifat mekanik ini akibat tersegregasinya unsur Zn dalam dislokasi yang ditandai dengan pembentukan pita-pita deformasi (*deformation band*).

Semakin meningkat % reduksi dalam paduan Cu-Zn 70/30 maka pita-pita deformasi yang dihasilkan memiliki jarak yang semakin rapat antara satu dengan lainnya.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kemenristekdikti yang memberikan beasiswa sehingga penulis dapat melanjutkan pendidikan S2 DTMM FTUI dan melakukan penelitian. Ucapan terima kasih juga kepada Dr. Hamir Hamzah selaku Kepala B2TKS BPPT, Dr. Sri Harjanto selaku Kepala Jurusan DTMM FTUI, dan Dr. Ing. H. Agus Suhartono selaku Kepala Bidang Kajian Material B2TKS, untuk koordinasi dan pemberian ijin dalam menggunakan alat uji laboratorium.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Nestrovic, S., "Influence of deformation degree at cold rolling on the anneal hardening effect in sintered copper based alloys," *Journal of Mining and Metallurgy 40B.*, vol.1, hal.101-109, 2004.
- [2] William D. Callister Jr., "An introduction : material science and engineering," *John Wiley & Son, Inc.*, pp. 373, 2007.
- [3] Nestrovic, S., dkk, "Anneal hardening effect in sintered copper based alloy," *Journal Science of Sintering.*, vol.34, pp.169-174, 2002.
- [4] Nestrovic, S., "Influence of time annealing on anneal hardening effect of a cast Cu-Zn alloy," *Journal of Mining and Metallurgy 39.*, vol.3-4B, pp. 489-497, 2003.
- [5] Zhao, J.Z, dkk., "Formation of the cottrell atmosphere during strain aging of bake hardenable steels," *Metal. And Mater. Trans. A.*, vol. 32A, pp. 417-423, 2001.
- [6] Febriyanti, Eka, Dedi Priadi, Rini Riastuti, "Pengaruh peningkatan derajat deformasi hot rolling terhadap morfologi struktur paduan Cu-Zn 70/30," *Prosiding SENAMM VIII.*, pp.10-16 : Yogyakarta, 2015.
- [7] Febriyanti, Eka, Dedi Priadi, Rini Riastuti, "Pengaruh thermo mechanical controlled process (TMCP) terhadap penghalusan butir dan sifat mekanik paduan Cu-Zn 70/30," *Majalah Metalurgi.*, vol.30, No.3, pp.141-148, 2015.
- [8] ASTM E8, "Standard test methods for tension testing of metallic materials," 2003.
- [9] ASTM E3, "Standard guide for preparation for metallographic specimens," 2003.
- [10] ASTM E92, "Standard test methods for vickers hardness of metallic materials," 2003.
- [11] Nestorovic, S., D. Markovic, L. Ivanic. "Influence of degree of deformation in rolling on anneal hardening effect of a cast copper alloy," *Bulletin Material Science*, vol. 26, No. 6, pp.601-604, Oktober 2003.
- [12] Krishna Chenna, S., dkk, "On the prediction of strength from hardness for copper alloys," *Journal of Materials*, article ID 352578, Hindawi Publishing Corporation, pp.1-6, 2013.
- [13] Somayeh, Pasebani, T.M.Reza, "Nano-grained 70/30 brass strip produced by accumulative roll-bonding (ARB) process", *Materials Science and Engineering A.*, vol.527, No.3, pp.491-497, 2010.
- [14] Wang, Y.B., X.Z.Liao, Y.H.Zhao, E.J Lavernia, dkk, "The role of stacking faults and twin boundaries in grain refinement of a Cu-Zn alloy processed by high-pressure torsion," *Materials Science and Engineering A.*, vol.527, pp.4959-4966, 2010.
- [15] Balogh, Levente, Tama's Unga'r, Y.Zhao, Y.T. Zhu, dkk, "Influence of stacking-fault energy on microstructural characteristics of ultrafine-grain copper and copper-Zinc alloys," *Acta Materialia.*, vol.56, pp.809-820, 2008.
- [16] Valiev, R.Z., R.K. Islagaliev, I.V.Alexandrov, "Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation," *Progress in Materials Science*, vol.45, pp.103-189, 2000.
- [17] Humphreys, F.J., M.Hatherly, "Recrystallization and related annealing phenomena", *Elsevier*, vol. 2nd edition, 2004.
- [18] Sakai, T., A.Belyakov, R.Kaibyshev, H.Miura, John J.Jonas, "Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold, and severe plastic deformation conditions," *Progress in Materials Science*, vol.60, pp.130-207, 2014.
- [19] Ballokova, B., T.Kvackaj, P.Hvizdos, M.Besterce, "Fracture analysis and local mechanical properties of copper processed by ECAR," *Acta Metallurgica-Slovaca Convergence*, vol.3, pp. 259-263, 2013.

- [20] Higuera-Cobos, O.F.,J.M.Cabrera, “Mechanical, microstructural, and electrical evolution of commercially pure copper processed by ECAP,” *Materials Science and Engineering A*, vol.571, pp.103-114, 2013.
- [21] Svetlana Nestorovic, Desimir Markovic, Ljubica Ivanic, “Influence of degree of deformation in rolling on anneal hardening effect of a cast copper alloy,” *Bulletin Material Science © Indian Academy of Sciences*, vol. 26, No. 6, pp. 601–604, 2003.
- [22] C. Zheng, N. Xiao, “Microstructure prediction of the austenite recrystallization during multi-pass steel strip hot rolling,” *Computational Materials Science*, vol. 44, pp. 507-514, 2008.
- [23] Verlinden, Berth, Julian Driver, Indradev Samadjar & Roger D.Doherty, “Thermo-mechanical processed of metallic materials,” *Elsevier, Ltd*, 2006.
- [24] Charlie R.Brooks, “Heat Treatment, structure and properties of non-ferrous alloys,” *ASM International*, 2006.



PERUBAHAN FASA DALAM PEMBUATAN SERBUK LiFePO_4 DENGAN TIGA TAHAP PERLAKUAN PANAS TANPA PELAPISAN KARBON

R. Ibrahim Purawiardi*, Christin Rina Ratri, Endang Suwandi

Pusat Penelitian Fisika - LIPI, Tangerang Selatan 15314, Indonesia

E-Mail: * rade026@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 12-02-2016, revisi tanggal : 25-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Intisari

LiFePO_4 merupakan material yang digunakan sebagai bahan aktif katoda pada aplikasi baterai *lithium-ion*. Studi awal ini dilakukan untuk mensintesis serbuk bahan aktif LiFePO_4 tanpa pelapisan karbon dengan metode tiga tahap perlakuan panas yaitu kalsinasi pertama dengan temperatur 700 °C selama 2 jam, kalsinasi kedua dengan temperatur 800 °C selama 8 jam, dan sinter menggunakan penstabil fasa tablet karbon aktif dengan temperatur 800 °C selama 4 jam. Bahan-bahan baku yang digunakan dalam sintesis ini adalah $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , dan H_3PO_4 . Kalsinasi pertama menghasilkan prekursor yang memiliki komposisi Fe_2O_3 dan Li_3PO_4 dengan fasa Fe_2O_3 yang lebih dominan. Kalsinasi kedua menghasilkan prekursor yang memiliki komposisi $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 dengan fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang lebih dominan. Sementara proses sinter menghasilkan serbuk material aktif LiFePO_4 . Dengan demikian terjadi transformasi fasa dalam tiga tahap perlakuan panas yaitu dari Li_3PO_4 menjadi $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ kemudian menjadi LiFePO_4 . Fasa akhir LiFePO_4 memiliki grup ruang Pnma yang berarti berstruktur *olivine*. Struktur *olivine* ini yang digunakan sebagai bahan aktif katoda baterai *lithium-ion*. Tablet karbon aktif tetap utuh setelah sintesis, sehingga tidak bereaksi dan membentuk pelapisan karbon pada serbuk LiFePO_4 . Dengan demikian, metode ini dapat digunakan untuk mensintesis LiFePO_4 tanpa pelapisan karbon dalam lingkup skala laboratorium.

Kata Kunci: LiFePO_4 , Sintesis, Tanpa pelapisan karbon, Tiga tahap perlakuan panas, Skala laboratorium

Abstract

LiFePO_4 is one of the cathode active materials for lithium-ion batteries. This study aimed to synthesize LiFePO_4 active material powder without carbon coating using three-step heat treatment i.e. first calcination with 700 °C temperature for about 2 h, second calcination with 800 °C temperature for about 8 h, and sintering using activated carbon pellets with 800 °C for about 4 h. The raw materials are $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , and H_3PO_4 . The first calcination produced precursor which consists of Li_3PO_4 and Fe_2O_3 , with Fe_2O_3 as a dominant phase. The second calcination produced precursor which consists of $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ and Fe_2O_3 , with $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ as a dominant phase. The sintering process produced LiFePO_4 as a final powder product. There is $\text{Li}_3\text{PO}_4 - \text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 - \text{LiFePO}_4$ phase transformation during three-step heat treatment. The final product i.e. LiFePO_4 has a Pnma space group. It is indicated that LiFePO_4 has an olivine structure. The olivine structure is a structure that uses for lithium-ion cathode material. Activated carbon pellets did not react during final sintering process, so that it did not make a carbon coating on LiFePO_4 morphology. According to the results, we can conclude that this method can be used for synthesizing lab-scale LiFePO_4 without carbon coating.

Keywords: LiFePO_4 , Synthesis, Non-carbon coating, Three-step heat treatment, Lab-scale

1. PENDAHULUAN

Lithium iron phosphate (LiFePO_4) merupakan salah satu material yang banyak digunakan sebagai bahan aktif elektroda positif (katoda) pada baterai *lithium-ion*. LiFePO_4 banyak digunakan karena relatif lebih murah bila dibandingkan bahan aktif katoda lainnya,

tidak beracun, dan ramah lingkungan^[1]. Secara teoritis, LiFePO_4 mampu menghasilkan kapasitas spesifik 170 mAh/g dan densitas energy 583 Wh/kg^[2]. Dalam pengujian tersebut, terjadi ekstraksi lithium saat proses *charging* dan penyisipan kembali lithium pada saat proses *discharging*^[1]. Kemampuan dalam ekstraksi dan penyisipan kembali lithium itulah

yang menyebabkan LiFePO_4 dapat digunakan sebagai material aktif baterai sekunder *lithium-ion*. Dari sudut pandang struktur kristal, untuk dapat digunakan sebagai bahan aktif katoda baterai *lithium-ion*, struktur LiFePO_4 yang terbentuk haruslah berbentuk *olivine*. Struktur *olivine* dapat dicirikan dengan terbentuknya struktur kristal orthorhombik dengan *space group* $\text{Pnma}^{[1]}$. Sintesis material LiFePO_4 sendiri merupakan proses yang rumit. Secara umum, ada dua metode utama dalam mensintesis LiFePO_4 , yaitu metode *solid-state* dan *wet-chemical process*^[3]. Metode *wet-chemical process* dapat dibedakan lagi menjadi hidrothermal, solvothermal, *ion-thermal*, sol-gel, co-presipitasi, dan *spray-pyrolysis*^[3]. Ada tiga faktor yang umumnya dikontrol dalam sintesis LiFePO_4 ; yaitu kemurnian fasa, ukuran partikel, dan pelapisan karbon^[3]. Kemurnian fasa merupakan faktor utama dalam sintesis serbuk LiFePO_4 , sementara ukuran partikel dan pelapisan karbon merupakan faktor tambahan untuk meningkatkan performa elektrokimianya saat sudah digunakan dalam sel baterai *lithium-ion*^[3]. Penelitian tentang sintesis LiFePO_4 sendiri berkembang terus hingga sekarang. Hingga tahun 2010, metode sintesis masih banyak menggunakan metode-metode umum (klasik) tersebut, namun mulai 2011 perkembangan menunjukkan sintesis LiFePO_4 mulai mengarah pada pembuatan serbuk yang berukuran nano partikel, yang pada prakteknya merupakan kombinasi nano partikel dengan pelapisan karbon^[4].

Penambahan karbon baik dalam bentuk komposit LiFePO_4/C maupun berbentuk pelapisan karbon (*carbon coating*) pada permukaan partikel LiFePO_4 tidak lain untuk meningkatkan performa elektrokimianya^[5]. Sumber karbon sendiri dapat diperoleh dari berbagai sumber. Perbedaan sumber karbon akan menyebabkan perbedaan pada temperatur pembentukannya. Sebagai contoh, LiFePO_4/C dengan sumber karbon dari prekursor polimer memerlukan temperatur kalsinasi 600 °C. Sementara itu, kontrol ukuran partikel dapat menciptakan LiFePO_4 yang dapat diaplikasikan pada baterai *lithium-ion* untuk aplikasi temperatur rendah^[6]. Umumnya, secara eksperimental, ukuran partikel yang semakin kecil akan menghasilkan performa elektrokimia yang lebih baik pada operasional temperatur yang lebih rendah^[6]. Kombinasi penambahan/pelapisan karbon dengan kontrol ukuran partikel dapat ditemukan pada metode solvothermal^[7]. Pada metode ini, kalsinasi dapat dilakukan hanya dengan temperatur

rendah 170 °C sehingga dapat menghemat energi dalam sintesisnya^[7].

Metode sintesis LiFePO_4 dengan kombinasi ukuran partikel nano dan pelapisan karbon tentunya memerlukan instrumentasi sintesis yang mutakhir dan berharga sangat mahal sehingga akan menelan biaya sintesis yang sangat mahal pula. Sintesis dengan menggunakan instrumentasi mutakhir tersebut akan mudah dilakukan di negara-negara maju dengan fasilitas riset yang mutakhir, namun akan sulit dilakukan pada negara-negara yang masih berkembang seperti Indonesia. Oleh sebab itu, Indonesia dapat bermain pada sintesis bahan baku material aktif baterai lithium yang bersifat generik. Bahan baku material aktif LiFePO_4 sendiri dapat disintesis dalam bentuk generik. Bentuk generik dari serbuk LiFePO_4 sendiri harus memiliki kemurnian yang tinggi dan dapat diolah lebih lanjut. Dengan demikian, faktor utama dalam sintesis serbuk LiFePO_4 generik adalah kemurnian fasanya. Bentuk generik dari serbuk LiFePO_4 ini harus dapat diolah lanjut, seperti dapat direduksi ukuran partikelnya atau dapat dilapiskan karbon dari berbagai sumber karbon. Dengan demikian, hal yang dapat dilakukan untuk membuat serbuk LiFePO_4 generik adalah mengoptimalkan metode sintesis konvensional yang sudah ada dengan menyesuaikan instrumen sintesis yang dimiliki. Namun, dalam studi ini metode solvothermal tidak dapat diterapkan karena keterbatasan alat. Dari metode-metode sintesis klasik tersebut, metode hidrothermal merupakan metode yang paling banyak memiliki faktor yang harus dikontrol (pH, pelapisan karbon, ukuran partikel, dan temperatur sinter) bila dibandingkan dengan metode-metode lainnya^[8]. Metode co-presipitasi lebih mudah dilakukan dibandingkan metode hidrothermal, karena hanya mengontrol penambahan karbon dan temperatur sinter. Hasil dari metode co-presipitasi dapat berupa serbuk komposit LiFePO_4/C dengan ukuran partikel mikro^[9]. Ukuran partikel tidak menjadi masalah bagi serbuk LiFePO_4 generik, namun justru menguntungkan bila ukuran partikelnya semakin kecil karena akan mengurangi kebutuhan proses lanjutan reduksi ukuran partikelnya. Hal yang menjadi masalah adalah kedua metode tersebut memerlukan penambahan/pelapisan karbon. Sedangkan kita ketahui, penambahan/pelapisan karbon dapat dilakukan pada proses lanjutan dengan berbagai sumber karbon. Bila kita dapat mensintesis serbuk LiFePO_4 generik tanpa pelapisan karbon, maka serbuk tersebut akan memiliki

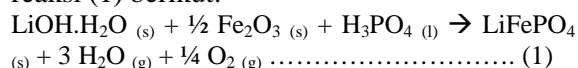
pasar yang cukup potensial, salah satunya pada dunia riset dimana memudahkan peneliti yang akan memfokuskan pada riset sumber karbon sebagai bahan pelapisan karbon pada permukaan partikel LiFePO₄. Dalam sektor industri baterai lithium ke depan, serbuk komersial LiFePO₄ generik tanpa pelapisan karbon akan memiliki harga yang lebih murah dibandingkan dengan LiFePO₄ dengan pelapisan karbon. Selain itu, serbuk LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon akan bersifat lebih fleksibel karena pengguna akan bebas menentukan sumber karbon apa pun yang diinginkan sebagai sumber pelapisan karbon pada serbuk generik tersebut guna meningkatkan performa elektrokimia sel baterai lithium buatannya.

Sebuah studi pada tahun 2013 menunjukkan bahwa sintesis LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon dapat dilakukan dengan menggunakan metode sol-gel dengan penambahan *dopant* Cu^[10]. Penelitian tersebut menunjukkan bahwa LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon dapat dilakukan. Namun, pada penelitian tersebut, LiFePO₄ yang dihasilkan belum bersifat generik karena adanya penambahan *dopant* Cu. Oleh karena itu, studi ini mencoba untuk mensintesis serbuk LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon dan tanpa penambahan *dopant* pula dengan menggunakan metode sintesis yang lebih mudah. Metode sintesis yang digunakan dalam studi ini terbagi dalam tiga tahapan perlakuan panas; yaitu kalsinasi pertama, kalsinasi kedua, dan *sintering*. Studi ini juga memfokuskan pada fasa-fasa yang terbentuk pada tiap perlakuan panas tersebut. Metode ini merupakan pengembangan dari metode *carbothermal*. Pada umumnya hasil dari metode *carbothermal* masih menghasilkan serbuk dengan kemurnian yang kurang baik karena masih akan ditemukan fasa-fasa tak diinginkan atau pengotor^[11]. Fasa-fasa yang tidak diinginkan tersebut akan menyebabkan performa elektrokimia yang kurang baik bila sudah dirakit dalam bentuk sel baterai lithium^[11]. Dalam tahap terakhir metode sintesis dalam studi ini, yaitu *sintering*, tablet karbon aktif ditambahkan untuk disinter bersamaan dengan prekursor, namun tidak ikut bereaksi menjadi LiFePO₄ dan dipisahkan setelah *sintering* sehingga akan didapatkan serbuk LiFePO₄ saja. Kegunaan tablet karbon aktif pada tahapan *sintering* sama seperti karbon pada bentuk LiFePO₄/C, yaitu sebagai pencegah terbentuknya fasa-fasa yang tidak diinginkan^[12].

2. PROSEDUR PERCOBAAN

A. Sintesis Serbuk Prekursor

Bahan-bahan baku yang digunakan adalah serbuk LiOH.H₂O (*technical grade*, impor dari Tiongkok, kemurnian 97,3 %), serbuk Fe₂O₃ (*technical grade*, hasil pengembangan Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI, kemurnian 96,25 %), dan H₃PO₄ cair (*technical grade*, impor dari Tiongkok, kemurnian 85 %). Bahan-bahan tersebut masing-masing ditimbang hingga memenuhi takaran persamaan reaksi (1) berikut:



Setelah ditimbang dengan takaran memenuhi persamaan reaksi (1), serbuk LiOH.H₂O dan serbuk Fe₂O₃ dicampur hingga homogen. Campuran serbuk homogen LiOH.H₂O dan Fe₂O₃ tersebut kemudian dilarutkan pada H₃PO₄ cair hingga bereaksi. Hasil dari reaksi tersebut kemudian dipanaskan di dalam oven dengan temperatur 80 °C selama 24 jam hingga mengeras. Hasil reaksi yang sudah mengeras tersebut kemudian ditumbuk sampai halus hingga ukuran partikel lolos 200 mesh. Bahan yang sudah halus ini kemudian dikalsinasi dua tahap, yaitu dengan temperatur 700 °C selama 2 jam pada tahap pertama dan 800 °C selama 8 jam pada tahap kedua. Tiap-tiap proses kalsinasi dialiri gas inert N₂. Hasil yang diperoleh setelah kalsinasi tahap kedua berupa serbuk prekursor untuk digunakan pada proses *sintering*.

B. Sintesis Serbuk Bahan Aktif

Serbuk prekursor yang telah dibuat kemudian disinter bersamaan dengan tablet karbon aktif (NORIT) dalam satu *crucible*. Karbon aktif NORIT sendiri dipilih karena kemudahannya diperoleh di pasaran Indonesia. Rasio perbandingan massa antara serbuk prekursor dengan gabungan tablet karbon aktif (NORIT) adalah 1:1. Pada percobaan ini digunakan masing-masing 2 g serbuk prekursor dan 2 g gabungan tablet-tablet karbon aktif (NORIT). Proses sinter menggunakan temperatur 800 °C dengan durasi 4 jam dan dialiri gas inert N₂. Proses sinter ini menyisakan serbuk bahan aktif LiFePO₄ dan tablet karbon aktif (NORIT) sebagai hasil akhir. Tablet karbon aktif (NORIT) kemudian dipisahkan dari serbuk bahan aktif LiFePO₄ sehingga hanya akan dihasilkan serbuk bahan aktif LiFePO₄ saja sebagai hasil akhir.

C. Karakterisasi Material

Untuk melihat fasa yang terbentuk pada masing-masing tahap perlakuan panas (kalsinasi pertama, kalsinasi kedua, dan *sintering*) dilakukan karakterisasi menggunakan XRD (*x-ray diffractometer*) merek *Rigaku* tipe *SmartLab 3 kW* dengan rentang sudut 2θ mulai dari 10° hingga 90° . Sementara itu, analisis kualitatif dan kuantitatif dilakukan menggunakan perangkat lunak *Rigaku PDXL*.

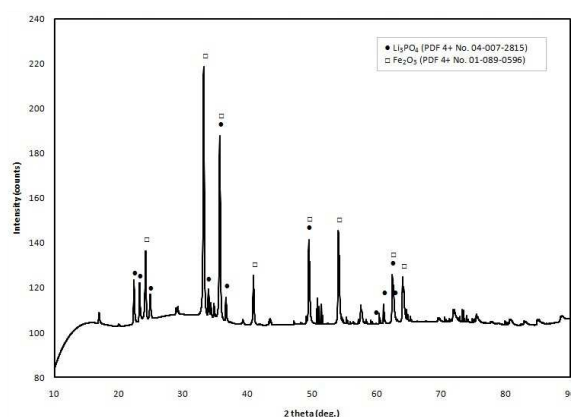
Untuk melihat morfologi dari serbuk bahan aktif LiFePO_4 hasil sintesis digunakan pengambilan foto mikroskopis menggunakan SEM (*scanning electron microscope*) merek *Hitachi* tipe *SU 3500* dengan perbesaran 2500 kali.

3. HASIL DAN DISKUSI

Terdapat tiga pola difraksi sinar-x hasil pengukuran menggunakan XRD. Tiga pola difraksi sinar-x tersebut terdiri atas pola difraksi sinar-x milik prekursor hasil kalsinasi pertama, milik prekursor hasil kalsinasi kedua, dan milik bahan aktif hasil *sintering*. Pola-pola difraksi sinar-x tersebut ditampilkan pada Gambar 1 sampai dengan Gambar 3. Tiap-tiap pola difraksi dianalisis baik secara kualitatif maupun kuantitatif. Dalam analisisnya, pada tiap-tiap pola difraksi dilakukan proses *refinement* hingga konvergen antara pola difraksi observasi dengan pola difraksi kalkulasinya. Proses *refinement* sendiri menggunakan metode Rietveld^[13]. Parameter konvergenitas hasil *refinement* dapat dilihat pada nilai χ^2 dan *Rwp*. Dari kedua nilai tersebut, nilai χ^2 merupakan parameter yang paling penting. Idealnya, nilai χ^2 bernilai satu. Nilai χ^2 yang bernilai satu menunjukkan nilai observasi dan kalkulasi yang 100 % sama. Dengan demikian, parameter konvergenitas hasil *refinement* yang semakin mendekati satu menunjukkan bahwa konvergenitas antara hasil observasi dengan kalkulasi semakin konvergen.

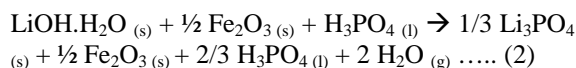
Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-x serbuk prekursor hasil kalsinasi pertama. Kalsinasi pertama sendiri menggunakan temperatur 700°C dengan durasi 2 jam. Hasil *refinement* pola difraksi pada Gambar 1 ini menunjukkan nilai χ^2 sebesar 1,0011 dan *Rwp* sebesar 9,64 %. Pada pola difraksi Gambar 1 ini terdapat 6 nilai *d-spacing* penting yang ditemukan. Nilai-nilai *d-spacing* tersebut adalah $3,97591 \text{ \AA}$; $3,83699 \text{ \AA}$; $2,7018 \text{ \AA}$; $2,64602 \text{ \AA}$; $2,5215 \text{ \AA}$; dan $1,69616 \text{ \AA}$ yang terdapat pada sudut-sudut 2θ secara berturut-turut $22,3424^\circ$; $23,1623^\circ$; $33,131^\circ$; $33,8494^\circ$;

$35,57^\circ$; dan $54,0194^\circ$. Nilai-nilai *d-spacing* $3,97591 \text{ \AA}$; $3,83699 \text{ \AA}$; dan $2,64602 \text{ \AA}$ cocok dengan basis data fasa Li_3PO_4 dengan nomor PDF 4+ 04-007-2815 yang memiliki nilai syarat *d-spacing* $3,98253 \text{ \AA}$; $3,83765 \text{ \AA}$; dan $2,64307 \text{ \AA}$. Sementara nilai-nilai *d-spacing* $2,7018 \text{ \AA}$; $2,5215 \text{ \AA}$; dan $1,69616 \text{ \AA}$ cocok dengan basis data fasa Fe_2O_3 dengan nomor PDF 4+ 01-089-0596 yang memiliki nilai syarat *d-spacing* $2,70248 \text{ \AA}$; $2,5185 \text{ \AA}$, dan $1,6964 \text{ \AA}$. Dengan demikian, hasil kalsinasi pertama menghasilkan dua fasa, yaitu Li_3PO_4 dan Fe_2O_3 . Fasa Li_3PO_4 memiliki struktur kristal orthorhombik dengan *space group* *Pnma* dan struktur kristal Fe_2O_3 adalah rhombohedral dengan *space group* *R-3c*.



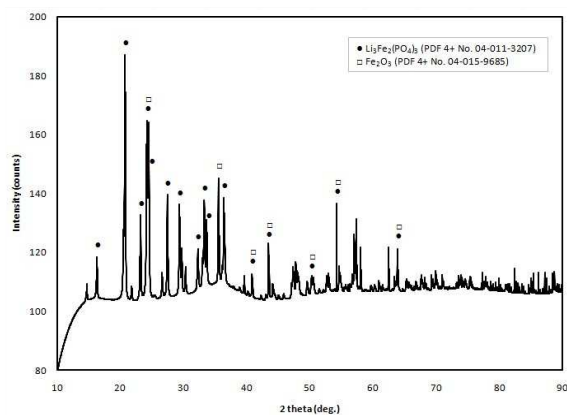
Gambar 1. Pola difraksi sinar-x prekursor hasil kalsinasi pertama dengan temperatur 700°C selama 2 jam

Hasil analisis kuantitatif dari pola difraksi pada Gambar 1 menunjukkan prekursor hasil kalsinasi pertama ini memiliki komposisi 33 %berat Li_3PO_4 dan 67 %berat Fe_2O_3 . Dengan demikian, pada kalsinasi pertama ini tidak langsung terjadi reaksi seperti pada persamaan (1), dengan kata lain LiFePO_4 tidak langsung terbentuk pada tahap ini. Dari hasil analisis kualitatif XRD, dapat kita prediksi reaksi yang terjadi pada tahap kalsinasi pertama sebagai berikut:



Dari persamaan reaksi (2) ini dapat kita lihat nilai perbandingan mol antara Li_3PO_4 dengan Fe_2O_3 adalah $1/3 : 1/2$. Dengan demikian, bila kita misalkan nilai mol Li_3PO_4 adalah $1/3$ dan nilai mol Fe_2O_3 adalah $1/2$ serta kita kalikan masing-masing nilai mol tersebut dengan masing-masing nilai *Mr* (*Mr* $\text{Li}_3\text{PO}_4 = 115,79 \text{ g/mol}$, *Mr* $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,69 \text{ g/mol}$), maka akan diperoleh massa Li_3PO_4 sebesar $38,5967 \text{ g}$ dan massa Fe_2O_3 sebesar $79,845 \text{ g}$. Bila kita anggap

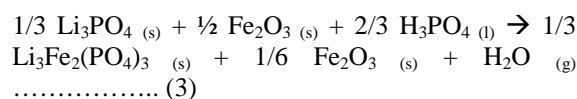
total persen massa Li_3PO_4 dengan Fe_2O_3 sama dengan 100 %, maka akan diperoleh persentase massa Li_3PO_4 sebesar 32,59 % berat dan Fe_2O_3 sebesar 67,41 % berat. Nilai-nilai hitungan persen massa ini tidak jauh berbeda dengan hasil analisis kuantitatif XRD, dengan demikian prediksi persamaan reaksi kimia (2) cukup valid untuk digunakan. Dari persamaan reaksi (2) dapat kita lihat bahwa sebenarnya ada senyawa lain hasil reaksi kalsinasi pertama ini, yaitu H_3PO_4 dan H_2O (uap air). Uap air menguap dan terbang bersama-sama dengan gas inert (N_2) yang mengalir saat proses kalsinasi pertama. Sementara itu, H_3PO_4 merupakan salah satu komposisi yang ada pada prekursor hasil kalsinasi pertama, namun karena berupa cairan, maka tidak terdeteksi sebagai fasa pada saat karakterisasi XRD. Dari persamaan reaksi (2) dapat dilihat bahwa Fe_2O_3 belum terdekomposisi pada tahap kalsinasi pertama. Reaksi baru terjadi antara $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ dengan H_3PO_4 membentuk Li_3PO_4 dan uap air. Pada tahap kalsinasi pertama ini, $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ terdekomposisi menjadi Li^+ , OH^- , dan uap air. Sementara itu, H_3PO_4 baru terdekomposisi sepertiganya saja menjadi H^+ dan PO_4^{3-} serta menyisakan sisa $2/3$ H_3PO_4 yang belum bereaksi. Kation H^+ hasil dekomposisi sepertiga bagian H_3PO_4 dan anion OH^- hasil dekomposisi $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ bereaksi membentuk uap air. Sementara itu, kation Li^+ hasil dekomposisi $\text{LiOH.H}_2\text{O}$ bereaksi dengan anion PO_4^{3-} hasil dekomposisi sepertiga bagian H_3PO_4 membentuk Li_3PO_4 . Dengan demikian, serbuk prekursor yang dihasilkan dari kalsinasi pada tahap pertama ini memiliki komposisi yang terdiri atas Li_3PO_4 , Fe_2O_3 , dan sisa H_3PO_4 serta belum menghasilkan LiFePO_4 .



Gambar 2. Pola difraksi sinar-x serbuk prekursor hasil kalsinasi kedua dengan temperatur 800 °C selama 8 jam

Gambar 2 menunjukkan pola difraksi sinar-x serbuk prekursor hasil kalsinasi tahap kedua. Pada kalsinasi tahap kedua ini, temperatur yang

digunakan adalah 800 °C dengan durasi 8 jam. Prekursor *starter* yang digunakan untuk tahap ini adalah prekursor hasil dari kalsinasi tahap pertama. Hasil *refinement* pada pola difraksi sinar-x yang tersaji pada Gambar 2 memiliki nilai χ^2 sebesar 1,2276 dan *Rwp* sebesar 10,57 %. Terdapat 5 nilai *d-spacing* penting pada pola difraksi sinar-x yang tersaji di Gambar 2 yaitu 4,2867 Å; 3,673 Å; 3,65353 Å; 2,5185 Å; dan 1,69426 Å pada sudut 2θ berturut-turut 20,704°; 24,21°; 24,3427°; 35,6193°; dan 54,085°. Nilai *d-spacing* 4,2867 Å dan 3,65353 Å cocok dengan basis data fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan nomor PDF 4+ 04-011-3207 yang menyaratkan nilai *d-spacing* pertama dan kedua 4,2977 Å dan 3,65823 Å. Sementara itu, nilai *d-spacing* 2,5185 Å dan 1,69426 Å cocok dengan basis data fasa Fe_2O_3 dengan nomor PDF 4+ 04-015-9685 yang menyaratkan nilai *d-spacing* pertama dan kedua 2,51755 Å dan 1,71015 Å. Satu nilai *d-spacing*, yaitu 3,673 Å merupakan puncak yang berimpit, hal ini dikarenakan nilai 3,673 Å cocok dengan nilai syarat *d-spacing* ketiga basis data $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 sekaligus. Syarat nilai *d-spacing* ketiga dari fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 sendiri secara berturut-turut adalah 3,67696 Å dan 3,69982 Å. Dengan demikian, dari hasil kalsinasi kedua ini, ada dua fasa yang dihasilkan yaitu $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 . Fasa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ yang dihasilkan memiliki struktur kristal orthorhombik dengan *space group* Pcan. Sementara itu, fasa Fe_2O_3 yang dihasilkan memiliki struktur kristal rhombohedral dengan *space group* R-3c. Dari hasil analisis kuantitatifnya, prekursor yang dihasilkan dari kalsinasi tahap kedua ini memiliki komposisi 82 % berat $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan 18 % berat Fe_2O_3 . Dari hasil analisis kualitatif dapat diprediksi reaksi yang terjadi pada kalsinasi tahap kedua ini akan mengikuti persamaan reaksi (3) seperti berikut:

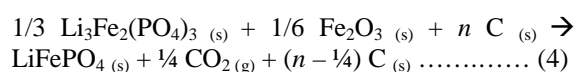


Dari persamaan reaksi (3) dapat terlihat bahwa pada kalsinasi tahap kedua ini, Fe_2O_3 sudah mulai terdekomposisi. Pada tahap ini, sepertiga bagian Fe_2O_3 tersisa pada hasil reaksi, yang berarti $2/3$ bagian Fe_2O_3 bereaksi pada tahap ini. Sebagian Fe_2O_3 yang bereaksi tersebut terdekomposisi menjadi ion-ion Fe^{3+} dan O^{2-} . Sementara itu, seluruh H_3PO_4 berhasil terdekomposisi pada kalsinasi tahap kedua ini. H_3PO_4 terdekomposisi menjadi kation H^+ dan

anion PO_4^{3-} . Ion-ion Fe^{3+} dan PO_4^{3-} kemudian bereaksi dengan Li_3PO_4 membentuk $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$. Sementara itu, ion-ion H^+ dan O^{2-} bereaksi membentuk uap air. Uap air menguap dan terbuang bersama-sama dengan aliran gas inert N_2 . Dengan demikian, serbuk prekursor yang dihasilkan dari kalsinasi tahap kedua ini akan memiliki komposisi yang terdiri dari $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 saja. Dari persamaan reaksi (3) dapat dilihat bahwa perbandingan mol $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dengan Fe_2O_3 adalah 1/3 : 1/6. Dengan memisalkan mol $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ adalah 1/3 dan mol Fe_2O_3 adalah 1/6, maka dengan mengalikannya dengan nilai Mr masing-masing (Mr $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3 = 417,43$ g/mol, Mr $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 159,69$ g/mol) akan didapatkan massa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sebesar 139,1433 g dan massa Fe_2O_3 sebesar 26,615 g. Dengan dibuat persentase, maka akan didapatkan persen massa $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ sebesar 83,94 % berat dan persen massa Fe_2O_3 sebesar 16,06 % berat. Nilai-nilai persen massa yang didapat berada pada kisaran yang tidak terlalu jauh dengan hasil analisis kuantitatif XRD. Dengan demikian, dapat dipastikan pada kalsinasi tahap kedua ini menghasilkan prekursor yang terdiri atas $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ dan Fe_2O_3 , namun masih belum dihasilkan LiFePO_4 .

Gambar 3 menunjukkan pola difraksi sinar-x serbuk prekursor hasil tahap ketiga perlakuan panas, yaitu *sintering*. Proses sinter ini menggunakan *starter* prekursor hasil kalsinasi tahap kedua. Prekursor tersebut kemudian disinter secara bersamaan dengan tablet-tablet karbon aktif dengan rasio massa prekursor dan gabungan tablet karbon aktif sebesar 1 : 1. Proses *sintering* ini menggunakan temperatur 800 °C dengan durasi 4 jam. Serbuk yang didapatkan kemudian dipisahkan dari tablet-tablet karbon aktif dan menjadi hasil akhir dari proses sintesis secara keseluruhan. Dari pola difraksi sinar-x yang disajikan pada Gambar 3, ditemukan tiga nilai *d-spacing* terkuat yaitu 3,4814 Å; 3,005 Å; dan 2,5175 Å pada posisi sudut 2θ berturut-turut 25,566°; 29,71°; dan 35,633°. Nilai-nilai *d-spacing* terkuat tersebut sangat cocok dengan nilai-nilai syarat *three-strongest-lines* basis data fasa LiFePO_4 dengan nomor PDF 4+ 01-080-6319 yaitu 3,48394 Å; 3,0034 Å; dan 2,51974 Å, dengan 2,51974 Å sebagai syarat *d-spacing* pertamanya. Pada pola difraksi sinar-x Gambar 3 ini, tidak ditemukan lagi fasa lain selain LiFePO_4 . Dengan kata lain, hasil dari proses sinter ini berhasil menghasilkan target fasa tunggal LiFePO_4 . Hasil analisis kualitatif menunjukkan fasa

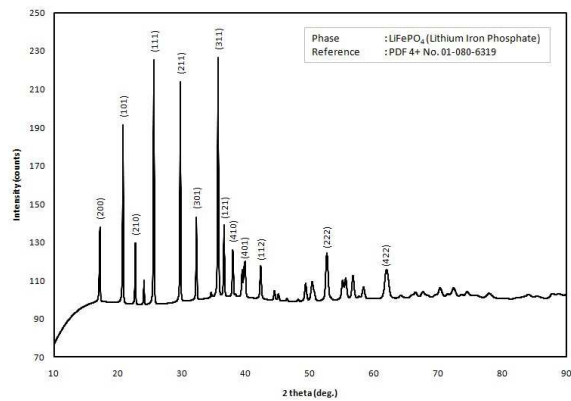
LiFePO_4 yang terbentuk memiliki struktur kristal orthorhombic dengan *space group* Pnma, yang berarti struktur kristal LiFePO_4 yang terbentuk adalah struktur *olivine*^[1]. Proses *refinement* juga dilakukan pada pola difraksi Gambar 3 dan diperoleh nilai *chi*² sebesar 1,0564 dan *Rwp* sebesar 10,09 %. Setelah dilakukan *refinement*, diperoleh nilai-nilai parameter kisi aktualnya yaitu $a = 10,328$ Å; $b = 6,010$ Å; $c = 4,694$ Å serta sudut-sudut $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. Dengan hasil analisis kualitatif dan kuantitatif tersebut, maka dapat diprediksi reaksi yang terjadi pada tahap ketiga atau *sintering* mengikuti persamaan reaksi (4) berikut:



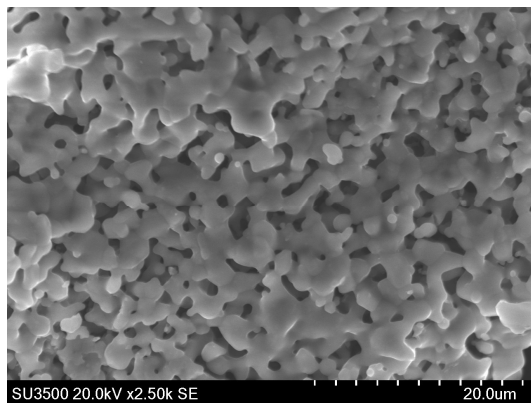
Dari persamaan reaksi (4) tersebut dapat terlihat bahwa Fe_2O_3 terdekomposisi menjadi ion-ion Fe^{3+} dan O^{2-} pada saat *sintering*. Anion O^{2-} akan bereaksi dengan karbon (C) dari tablet karbon aktif membentuk gas CO_2 . Gas CO_2 kemudian menguap dan terbuang mengikuti aliran gas inert N_2 . Sementara itu, kation Fe^{3+} akan bereaksi dengan $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ membentuk LiFePO_4 . Dengan demikian, hasil akhir dari proses *sintering* ini adalah serbuk bahan aktif LiFePO_4 dengan sisa-sisa tablet karbon aktif yang tidak bereaksi. Setelah dipisahkan antara sisa tablet-tablet karbon aktif dari serbuk bahan aktif LiFePO_4 , maka hanya akan tersisa serbuk bahan aktif LiFePO_4 saja. Serbuk bahan aktif LiFePO_4 inilah yang merupakan target sintesis secara keseluruhan. Serbuk bahan aktif LiFePO_4 yang dihasilkan ini merupakan bahan aktif tanpa pelapisan karbon. Tablet karbon aktif sendiri bertindak sebagai reduktor oksigen (O) yang berikatan dengan Fe sehingga dapat mencegah terbentuknya fasa yang tidak diinginkan.

Serbuk bahan aktif LiFePO_4 tanpa pelapisan karbon sebagai hasil akhir sintesis tersebut kemudian dilihat morfologinya menggunakan SEM dengan perbesaran 2500 kali. Foto SEM dari bahan aktif LiFePO_4 tersebut dapat dilihat pada Gambar 4. Dari Gambar 4 dapat terlihat meskipun ada sedikit aglomerasi, namun morfologi yang terbentuk sudah relatif homogen.

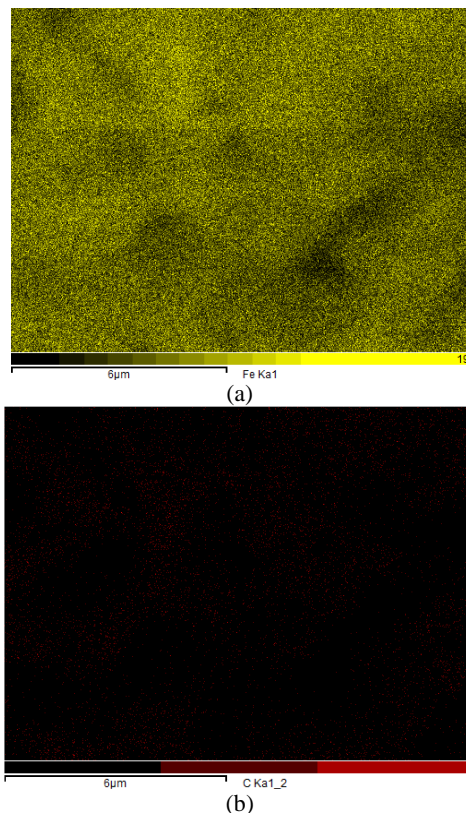
Dengan demikian, studi awal ini menunjukkan bahwa sintesis LiFePO_4 tanpa pelapisan karbon dari bahan baku $\text{LiOH.H}_2\text{O}$, Fe_2O_3 , dan H_3PO_4 dapat dilakukan dengan tiga tahap perlakuan panas dengan dialiri gas inert N_2 .



Gambar 3. Pola difraksi sinar-x serbuk hasil sinter dengan temperatur 800 °C selama 2 jam



Gambar 4. Foto SEM serbuk bahan aktif LiFePO₄ hasil sintesis dengan perbesaran 2500 kali



Gambar 5. Hasil *mapping* dengan SEM-EDX pada serbuk bahan aktif LiFePO₄ hasil sintesis; (a) unsur dominan Fe (warna kuning), dan (b) distribusi unsur C (warna merah)

Tahapan perlakuan panas tersebut yaitu kalsinasi pertama dengan temperatur 700 °C selama 2 jam, kalsinasi kedua dengan temperatur 800 °C selama 8 jam, dan diakhiri dengan *sintering* menggunakan bantuan tablet karbon aktif dengan temperatur 800 °C selama 4 jam. Perlu diingat bahwa proses ini hanya menghasilkan serbuk bahan aktif LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon sebanyak kurang lebih 2 g saja, yang artinya proses ini masih berlaku sebagai proses sintesis skala laboratorium. Akan tetapi, proses ini dapat dijadikan acuan pengembangan sintesis skala pilot maupun skala industri di masa depan. Sementara itu dari sisi skala laboratorium, karbon-karbon tersisa yang tergerus setelah proses pemisahan tablet bahan aktif dengan serbuk LiFePO₄ masih sedikit ditemukan (ditunjukkan dengan *mapping* EDX pada Gambar 5), untuk itu perlu juga dilakukan penelitian ke depan untuk mencari metode efektif pemisahan LiFePO₄ dengan tablet karbon aktif untuk meminimalisir sisa karbon yang tertinggal.

4. KESIMPULAN

Sintesis skala laboratorium serbuk bahan aktif LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon dari bahan baku LiOH.H₂O, Fe₂O₃, dan H₃PO₄ dapat dilakukan dengan menggunakan tiga tahap perlakuan panas. Tahap pertama adalah kalsinasi dengan temperatur 700 °C selama 2 jam dengan fasa-fasa utama yang terbentuk Fe₂O₃ dan Li₃PO₄, tahap kedua adalah kalsinasi dengan temperatur 800 °C selama 8 jam dengan fasa-fasa utama yang terbentuk Li₃Fe₂(PO₄)₃ dan Fe₂O₃, dan tahap ketiga adalah *sintering* dengan temperatur 800 °C selama 4 jam dengan bantuan tablet bahan aktif sebagai pencegah fasa yang tidak diinginkan yang menghasilkan fasa utama yang terbentuk LiFePO₄.

Hasil akhir dari proses sintesis skala laboratorium ini adalah serbuk bahan aktif LiFePO₄ tanpa pelapisan karbon dengan struktur *olivine*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Negara Riset dan Teknologi Republik Indonesia yang telah membiayai penelitian ini melalui kegiatan SINAS tahun 2015.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy and J. B. Goodenough. "Phospho-olivines as positive-electrode materials for

- rechargeable lithium batteries,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 144 (4), pp. 1188-1194, Apr. 1997.
- [2] E. V. Antipov, N. R. Khasanova, S. S. Fedotov. “Perspective on Li and transition metal fluoride phosphates as cathode materials for a new generation of Li-ion batteries,” *Applied Crystallography.*, vol. 2, pp. 85-94, Oct. 2014.
- [3] J. Wang and X. Sun. “Understanding and recent development of carbon coating on LiFePO₄ cathode materials for lithium-ion batteries,” *Energy and Environmental Science.*, Nov. 2011.
- [4] V. Palomares and T. Rojo. “Synthesis processes for Li-ion battery electrodes – from solid state reaction to solvothermal self-assembly methods,” *Lithium Ion Batteries – New Developments.*, Feb. 2012.
- [5] Y. H. Nien, J. R. Carey and J. S. Chen. “Physical and electrochemical properties of LiFePO₄/C composite cathode prepared from various polymer-containing precursors,” *Journal of Power Sources*, vol. 193, pp. 822-827, Apr. 2009.
- [6] J. Liu, Z. Wang, G. Zhang, Y. Liu and A. Yu. “Size-controlled synthesis of LiFePO₄/C composites as cathode materials for lithium ion batteries,” *International Journal of Electrochemical Science.*, vol. 8, pp. 2378-2387, Feb. 2013.
- [7] J. S. Lim, S. W. Kang, J. Moon, S. J. Kim, H. S. Park, J. P. Baboo and J. K. Kim. “Low-temperature synthesis of LiFePO₄ nanocrystals by solvothermal route,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 7 (3), pp. 1-7, Jan. 2012.
- [8] M. Mazman, O. Cuhadar, D. Uzun, E. Avci, E. Bicer, T. C. Kaypmaz and U. Kadiroglu. “Optimization of LiFePO₄ synthesis by hydrothermal method,” *Turkish Journal of Chemistry.*, vol. 38, pp. 297-308, Mar. 2014.
- [9] S. C. Jheng and J. S. Chen. “The synthesis of LiFePO₄/C composite by the precipitation between two water/oil emulsions,” *International Journal of Electrochemical Science.*, vol. 8, pp. 4901-4913, Apr. 2013.
- [10] C. Ajpi, G. Diaz, H. Visbal and K. Hirao. “Synthesis and characterization of Cu-doped LiFePO₄ with/without carbon coating for cathode of lithium-ion batteries,” *Journal of Ceramic Society of Japan.*, vol. 121 (5), pp. 441-443, Mar. 2013.
- [11] Wu, Y. Ren and N. Li. “LiFePO₄ cathode material”. *Electric Vehicles – The Benefits and Barriers.*, Sep. 2011.
- [12] J. Yu, J. Hu and J. Li. “One-spot synthesis and electrochemical reactivity of carbon coated LiFePO₄ spindless,” *Applied Surface Science.*, vol. 263, pp. 277-283, 2012.
- [13] H. M. Rietveld. “A profile refinement method for nuclear and magnetic structure,” *Journal of Applied Crystallography.*, vol. 2, pp. 65-71, Nov. 1968.



STUDI PELAPISAN KOMPOSIT NI-P-NANO Al_2O_3 DENGAN METODE *ELECTROLESS CO-DEPOSITION*

Yulinda Lestari^{*a}, Efendi Mabruri^a, Anne Zulfia Syahrial^b

^aPusat Penelitian Metalurgi dan Material - LIPI

Gedung 470, Kawasan Puspiptek, Tangerang Selatan

^bTeknik Metalurgi dan Material, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok

E-Mail: * yuli021@lipi.go.id

Masuk Tanggal : 18-02-2016, revisi tanggal : 24-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Intisari

Pelapisan material dengan komposit Ni-P-nano powder Al_2O_3 yang menggunakan metode *electroless* kodeposisi memiliki keunggulan yaitu prosesnya tidak membutuhkan elektroda, laju deposisi yang cepat dan memiliki ketahanan korosi dan ketahanan aus yang baik. Pada penelitian ini, parameter yang divariasikan adalah komposisi penambahan nano powder Al_2O_3 . Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui fenomena struktur mikro, fasa dan kristalinitas, komposisi kimia dan distribusi unsur di permukaan *coating*, dan ketahanan korosi komposit *coating* Ni-P-nano powder Al_2O_3 . Substrat yang digunakan yaitu baja tahan karat 410 dilaku awal (*pretreatment*) untuk mengaktifasi permukaan, kemudian direndam dalam larutan yang terdiri dari nikel sulfat, natrium hypophosphite, ammonium sulfat, sodium asetat, lead asetat dan serbuk nano alumina. Substrat direndam selama 60 menit, dalam suhu proses 90 ± 2 °C dengan kecepatan putaran 150 rpm. Karakterisasi sampel dilakukan menggunakan alat SEM-EDS (*scanning electron microscopy-energy dispersive spectroscopy*), XRD (*x-ray diffraction*), dan CMS (*corrosion measurement system*). Dari hasil percobaan menunjukkan terdapat perbedaan struktur mikro antara substrat logam dasar dan substrat setelah proses *electroless coating*. Berdasarkan variabel percobaan, untuk komposisi *nano powder* Al_2O_3 yang optimum adalah 10 gr/l karena memberikan distribusi partikel dan ketahanan korosi yang paling baik.

Kata Kunci: Pelapisan material, *Electroless* kodeposisi, Ni-P- Al_2O_3 , Struktur mikro, Kristalinitas, Ketahanan korosi

Abstract

The Ni-P-nano powder Al_2O_3 composite coating have been prepared by *electroless* codeposition method. It has advantage that the process does not require an electrode, fast deposition rate, good corrosion and wear resistance. In this study, the variable parameters are the addition of nano powder Al_2O_3 composition. The aim of this research is to determine microstructure phenomenon, phase and crystalinity, chemical composition and distribution on coating surface, and corrosivity Ni-P-nano powder Al_2O_3 composite coating. The substrate is used stainless steel 410. Substrates have been pre treated in order to activate the surface. Then, substrate immersed in solution that consisting of nickel sulfate, sodium hypophosphite, ammonium sulfate, sodium acetate, lead acetate and nano alumina powder. The substrate is immersed about 60 minutes at a 90 ± 2 °C temperature with speed of 150 rpm. Sample characterization has done by SEM-EDS, XRD, and CMS. Results indicate there is a microstructure visual difference before and after *electroless* coating process. Based on variable experiment, the optimum nanopowder Al_2O_3 composition is 10 gr/l which have given the best partice distribution and most excellent corrosion resistance.

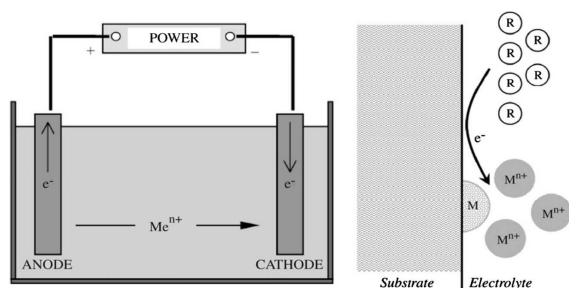
Keywords: Plating material, *Electroless* co-deposition, Ni-P- Al_2O_3 , Microstructure, Crystalinity, Corrosion

1. PENDAHULUAN

Pada pertengahan abad ke-20, suatu metode teknik pelapisan yang revolusioner dikembangkan oleh Brenner dan Riddell dikenal dengan nama "Electroless Coating"^[1]. Metode ini tidak membutuhkan listrik selama

prosesnya melainkan dengan metode autokatalitik dimana terjadi reduksi ion logam dalam larutan dan deposisi film yang terbawa melalui oksidasi unsur kimia yang ada di dalam larutan tersebut seperti *reducing agent* yang ditambahkan yang menyediakan arus internal.

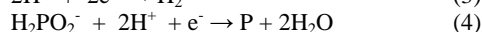
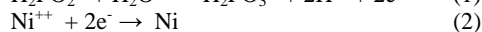
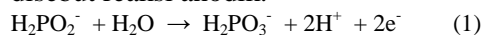
Proses ini juga membutuhkan kation logam yang dideposikan dan direduksi dengan menerima elektron dari permukaan substrat logam atau dari permukaan katalis yang digunakan untuk inisiasi deposisi. Zat reduktan kemudian mengirim elektron ke permukaan dan kemudian terjadi oksidasi^[2]. Berbagai macam logam bisa dilapisi menggunakan metode *electroless* ini dengan keunggulannya untuk memproduksi *coating* yang memiliki ketahanan korosi dan aus yang sangat baik^[3]. Gambar 1 menunjukkan skema perbedaan antara *electroplating* dan *electroless plating*.



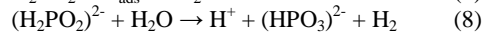
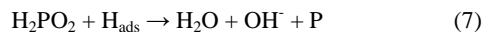
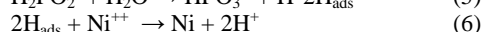
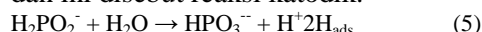
Gambar 1. Proses *electroplating* (sisi kiri), Proses deposisi *electroless plating* (sisi kanan)^[4].

Aspek dasar yang dibutuhkan dalam sebuah *electroless bath* yaitu konsentrasi ion logam utama, *reducing agents*, *complexing agents*, *bath stabilizers*, kontrol pH dan temperatur. Banyak *reducing agent* yang telah dikomersialisasi seperti *sodium hypophosphite*, *amino boranes*, *sodium borohydride*, dan *hydrazine*. Dalam penelitian ini dipilih *reducing agent sodium hypophosphite* karena deposisi *electroless* dengan *hypophosphite bath* memiliki banyak kelebihan dibandingkan dengan boron atau *hydrazine bath*. *Hypophosphite bath* biayanya lebih murah dan memberikan ketahanan korosi yang lebih baik. Mekanisme reduksi ion logam dengan *hypophosphite* terdiri dari 2 reaksi yaitu^[5]:

a. Mekanisme elektrokimia yaitu ketika ion *hypophosphite* secara katalitik mengoksidasi dan ion logam direduksi pada permukaan katalitik. Bagian yang dilepas hidrogen diserap ke permukaan katalitik dan ini disebut reaksi anodik.



b. Mekanisme Atom Hidrogen yaitu ketika ion nikel pada permukaan katalis kemudian direduksi oleh hidrogen aktif yang terserap dan ini disebut reaksi katodik.



Percobaan penggabungan partikel pada fasa kedua dalam *electroless* matriks nikel ini dimulai dari tahun 1960an^[6]. Keuntungan utama pembuatan *coating* komposit dengan *electroless* kodeposisi adalah bentuknya mengikuti geometri yang sesuai dan mengeliminasi penggunaan *finishing* mekanik^[7]. *Electroless coating* komposit dibentuk dengan tumbukan dan pengendapan partikel pada permukaan benda kerja, dan selanjutnya partikel ini diselubungi dengan matriks material seperti yang dilapisinya. Tidak ada ikatan molekul antara partikel dan matriks logam^[8]. Beberapa faktor yang mempengaruhi penggabungan patikel keras/halus ke dalam matriks *electroless Ni-P* yaitu bentuk dan ukuran partikel, densitas relatif partikel, muatan partikel, ketidakreaktifan partikel, konsentrasi partikel dalam *bath*, metode dan derajat agitasi, kesesuaian partikel dengan matriks dan orientasi bagian yang dilapis^[3]. Dalam penelitian ini digunakan serbuk alumina yang berukuran nano dan variabel penelitiannya adalah konsentrasi partikel alumina. Hal ini karena menurut Apachitei et al.^[9], di bawah kondisi operasi yang sama, partikel yang lebih kecil dengan distribusi ukuran yang sempit menghasilkan penggabungan yang maksimal. Reddy et al.^[10] merekomendasikan bahwa untuk mencapai integritas yang lebih baik antara partikel dan matriks *electroless Ni-P*, ukuran partikel harus menjadi kecil sehingga dapat diikat oleh matriks. Oleh karena itu, dalam penelitian ini digunakan serbuk nano Al_2O_3 sebagai partikel pengisi matriks *coating Ni-P*. Tujuan penelitian ini adalah mempelajari pengaruh variasi komposisi serbuk nano Al_2O_3 terhadap struktur mikro, fasa dan korosifitas *coating Ni-P-Al₂O₃* yang dihasilkan.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

Pelapisan pada baja tahan karat (*stainless steel-SS*) sangat sulit karena masalah aktivasi pada permukaannya. Proses *pre-treatment* memegang peranan penting untuk mendapatkan pelindung *coating* yang baik pada baja tahan karat. Keberhasilan deposisi tergantung dari penghilangan lapisan tipis, pasivasi permukaan lapisan oksida pada baja tahan karat. Hal ini bisa diatasi dengan pembersihan awal. Substrat yang digunakan berbentuk *rod*. Pertama-tama permukaan substrat dibersihkan secara mekanik dari produk korosi dan yang berlemak dengan larutan detergen kemudian dibilas dengan air

distilasi, dan dietsa dengan HNO₃ (Merck, USA) 10 ml, HCl (Merck, USA) 20 ml dan H₂O 30 ml pada temperatur kamar selama 2 menit setelah itu dibilas kembali dalam air distilasi. Substrat diaktivasi dalam PdCl₂ (Merck, USA) 0,6 gr/l + HCl 5 ml pada temperatur kamar selama 10 menit, setelah itu dibilas dalam air distilasi dengan *ultrasonic cleaning* selama 1 menit. Terakhir, substrat dikenakan dengan NaH₂PO₂ (Merck, USA) selama 10 menit kemudian dibilas dengan air distilasi dan siap untuk proses *electroless coating*^[4]. Komposisi kimia logam dasar berdasarkan uji menggunakan alat Spark-OES (*optical emission spectrometry*) yaitu:

Tabel 1. Komposisi kimia standar baja tahan karat (SS 410)

Elemen	% Berat
C	0,03
Mn	0,34
Si	0,68
Cr	12,8
Mo	0,002
Ni	0,155
S	0,0012
P	0,0162
Fe	85,85

Serbuk nano Al₂O₃ (Merck, USA) yang digunakan berukuran kira-kira 30-60 nm dan divariasikan komposisinya sebanyak 1, 5, 10, 15 gr/l. Hal ini mengacu pada beberapa referensi dan agar terlihat dampak pengaruhnya jika menggunakan interval komposisi yang lebar^[1, 11, 12]. Serbuk nano alumina ini dicampur air distilasi kemudian dilakukan ultrasonik selama 30 menit^[13]. Komposisi bahan untuk membuat larutan dalam bath dipilih berdasarkan komposisi optimum dari beberapa referensi^[1, 11, 14]. Tabel 2 menunjukkan komposisi larutan Ni-P.

Tabel 2. Komposisi bath Ni-P-Al₂O₃

Nikel sulfat (Merck, USA)	27 gr/l
Sodium hypophosphite (Merck, USA)	24 gr/l
Ammonium Sulfat (Merck, USA)	15 gr/l
Sodium Acetate (Merck, USA)	10 gr/l
Lead acetate (Merck, USA)	2 mg/l
Nano Powder Al ₂ O ₃ (Merck, USA)	0;1;5;10;15 g/l
pH	5-6
Temperatur	90 °C
Rpm	150

Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah grade analitik dan penambahan air distilasi dalam *bath* hingga 250 mL. Sel elektrokimia disambungkan dengan substrat baja tahan karat SS 410 yang terendam larutan *electroless*

selama 60 menit. pH diatur tetap pada *range* dengan penambahan larutan asam klorida atau amonium hidroksida. Variasi temperatur diatur dan dikontrol dengan *stirrer* pada kecepatan putaran 150 rpm. Berat deposit dievaluasi perubahannya pada berat substrat sebelum dan sesudah proses *electroless*^[15]. Substrat hasil proses *electroless coating* kemudian dikarakterisasi dengan peralatan sebagai berikut:

a. Uji struktur mikro/nano

Bertujuan untuk mengetahui distribusi partikel dalam *coating* dan tingkat keberhasilan penggabungan partikel dalam matriks Ni-P/Ni-B. Alat yang digunakan adalah SEM (*scanning electron microscopy*) merk Jeol 6390a, Jepang dengan perbesaran 500x.

b. Uji fasa

Bertujuan untuk mengetahui fasa *coating* komposit yang dihasilkan, apakah kristalin atau *amorphous* dengan cakupan sudut difraksi 2θ antara 0-100°. Diukur dengan menggunakan alat *x-ray diffraction* merk Shimadzu XRD 7000 Maxima X, Jepang dengan material anode Cu dan kecepatan scan 2 derajat/menit.

c. Uji korosi

Bertujuan untuk mengetahui ketahanan *coating* komposit terhadap lingkungan korosif. Performa sampel *coating* dalam lingkungan korosi dievaluasi dalam larutan NaCl 3,5% dengan metode EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*), EN (*electrochemical noise*), dan *potentiodynamic polarization* menggunakan alat CMS (*corrosion measurement system*) merk Gamry G750, USA dengan scan rate 1 mV/s.

3. HASIL DAN DISKUSI

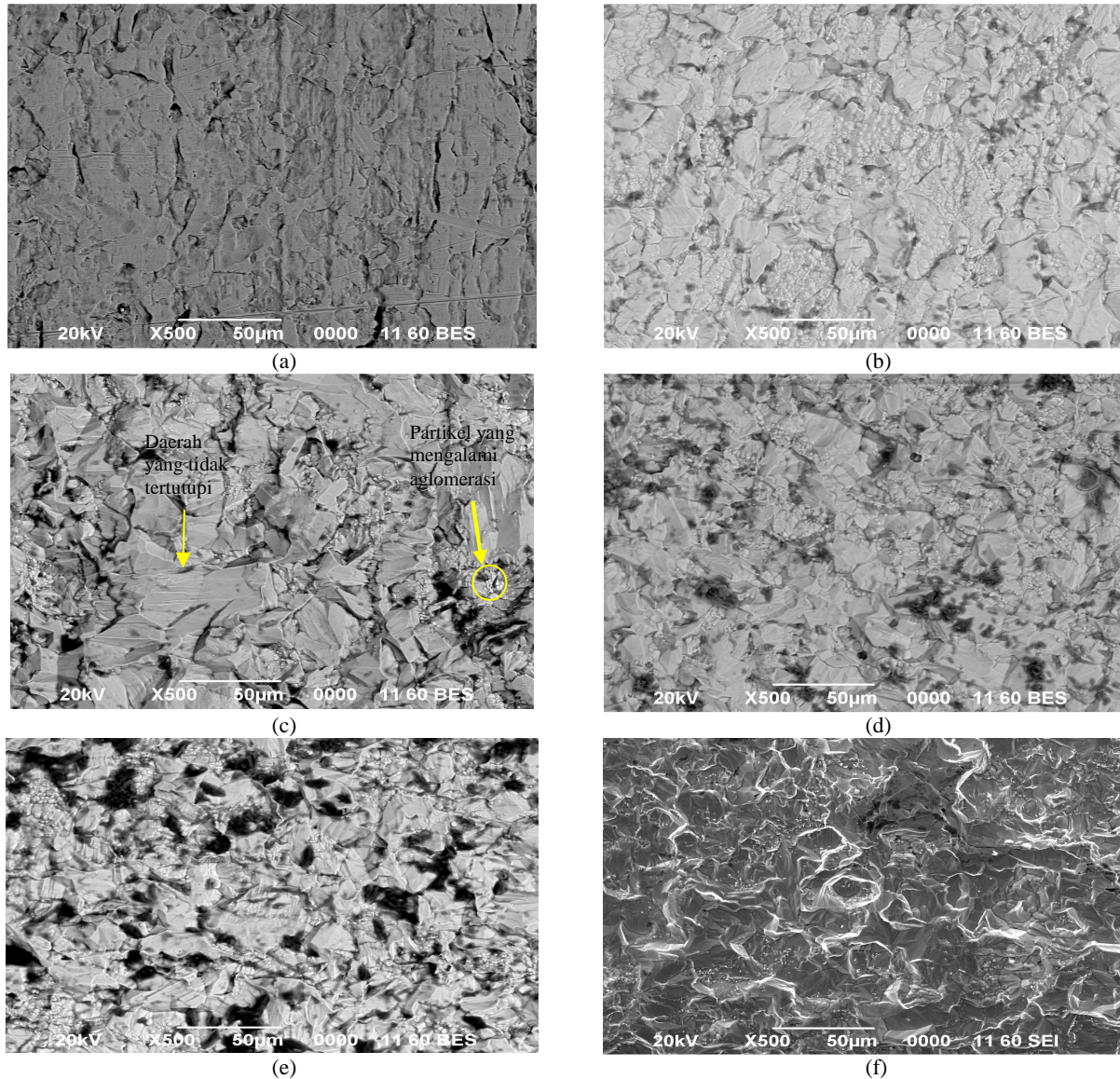
A. Analisa Struktur Mikro

Gambar 2(a) merupakan morfologi permukaan material logam dasar SS 410 setelah dilakukan *pre-treatment* menggunakan larutan PdCl₂ dan natrium *hypophosphite* sebelum proses *coating*. Proses *pre-treatment* ini sangat penting untuk menghilangkan kotoran dan produk korosi serta mengaktivasi permukaan substrat agar *coating* dapat menempel sempurna di permukaan substrat. Substrat dengan pasif *spot* dapat menghasilkan deposisi yang tidak seragam dan menimbulkan porositas^[16].

Dari Gambar 2(a) terlihat adanya guratan-guratan, hal ini dikarenakan larutan PdCl₂ dan natrium *hypophosphite* mengaktivasi permukaan logam agar dapat dilapisi sehingga *coating* dapat menempel. Penggabungan antara

matriks dan *filler* dalam komposit sangat penting karena berkaitan dengan sifat-sifat yang dihasilkan. Dengan menganalisa pengaruh komposisi *fillernano powder* Al_2O_3 maka akan didapatkan komposisi *filler* yang optimum dilihat dari struktur mikro permukaan substrat apakah tersebar merata atau terbentuk kluster-

kluster yang menandakan *nano powder* Al_2O_3 mengalami aglomerasi sehingga kurang sepenuhnya proses penggabungan dengan matriks Ni-P dalam pembentukan komposit *coating*.



Gambar 2. Struktur mikro permukaan substrat dengan variasi komposisi Al_2O_3 (gr/l) sebesar; (a) logam dasar, (b) 0, (c) 1, (d) 5, (e) 10, dan (f) 15

Dari Gambar 2(b) memperlihatkan struktur yang berbeda dengan permukaan logam dasar SS 410. *Coating* Ni-P terlihat menempel di beberapa permukaan logam. Dari gambar tersebut, struktur Ni-P berbentuk nodular dengan adanya beberapa pori-pori yang terbentuk. Menurut Mohammad Islam^[17], ternyata perlu penambahan komposisi *sodium hypophosphite* sebagai *reducing agent* minimal 25 g/l untuk menghilangkan pori-pori dan *crack* yang terbentuk di permukaan *coating* Ni-P. Semakin banyak *reducing agent* yang

ditambahkan maka akan mengisi pori-pori yang terbentuk dari proses *electroless coating* tersebut.

Dengan penambahan *nano powder* Al_2O_3 1 gr/l dari Gambar 2(c) terlihat ada partikel Al_2O_3 Nano partikel Al_2O_3 tersebut membentuk gumpalan karena partikel ukuran nano cenderung mengalami aglomerasi. Partikel yang terjebak dalam batas nodular akan mengalami aglomerasi. Keberadaan partikel dalam batas nodular akan mempengaruhi pertumbuhan nodular^[18]. Dari gambar terlihat

ada kluster-kluster yang menandakan kurang sempurna proses penggabungan dalam pembentukan komposit *coating*. Ada beberapa permukaan logam dasar yang tidak terlapis menandakan deposisi *coating* pada substrat kurang baik (Gambar 2c).

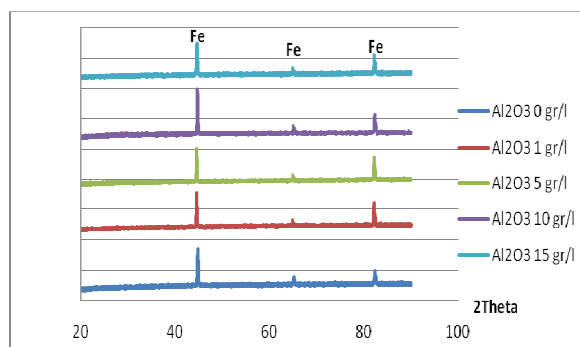
Penambahan *nano powder* Al_2O_3 5 gr/l memberikan hasil yang baik terlihat dari Gambar 2(d) yang menunjukkan banyaknya bulatan putih kecil dan nodular di permukaan sampel yang menandakan semakin banyak *coating* yang menempel. Penggabungan antar matriks dan *filler* pun semakin baik dan semakin merata. Semakin banyak penambahan *fillernano powder* Al_2O_3 maka penggabungan dalam pembentukan komposit *coating* semakin meningkat walaupun ukuran nodul semakin kecil. Dari Gambar 2(e) menunjukkan semakin banyak penambahan Al_2O_3 sebanyak 10 gr/l ke dalam larutan *electroless coating* maka persebaran *coating* lebih merata. permukaan substrat sebagian besar tertutupi oleh *coating*. Percobaan dengan komposisi Al_2O_3 15 gr/l hanya dalam waktu 10 menit bisa dilakukan karena terlihat pada saat proses *electroless coating* logam dasar permukaannya terdegradasi.

B. Analisa Fasa dan Kristalinitas

Berdasarkan hasil XRD pada Gambar 3 menunjukkan semua *coating* yang dihasilkan memiliki struktur amorf. Puncak tertinggi di $2\theta = 45^\circ$ berlokasi di semua deposit *coating* nikel dimana berhubungan dengan profil amorf deposit *electroless* nikel. Jumlah partikel Al_2O_3 dalam substrat terlalu rendah (kurang dari 5% berat dilihat dari Tabel 2 komposisi Al dan O), sehingga puncak difraksi Al_2O_3 tidak bisa terlihat dalam hasil XRD yang ditunjukkan pada Gambar 3. Puncak Fe yang terdeteksi dalam *coating* dimana ketebalan *coating* lebih rendah daripada kedalaman difusi x-ray ketika mengobservasi puncak substrat^[17]. Untuk SS 410 yang merupakan tipe martensit dengan penambahan unsur logam lain seperti kromium dan sedikit nikel tidak terlihat puncaknya, yang terbaca hanya puncak Fe. Karena puncak yang terbaca menandakan fasa bukan unsur tunggal. Ion Cr berada pada fasa *alpha* dalam puncak Fe.

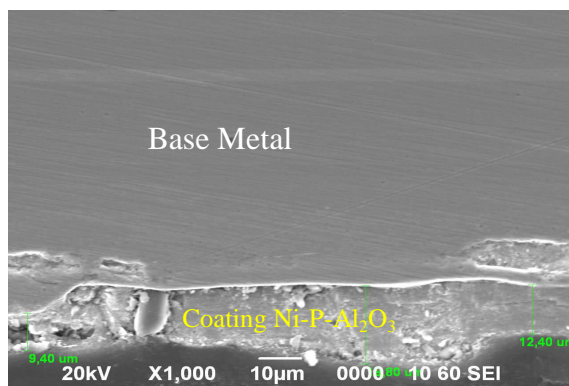
Dengan adanya variasi komposisi tidak mempengaruhi puncak yang dihasilkan, dimana saling berhimpit satu sama lain, hanya tinggi puncak yang berbeda. Dari Gambar 3 puncak tertinggi dihasilkan dari komposisi *nano powder* Al_2O_3 10 gr/l. Menurut Allen dan Vander Sande^[19], *electroless coating* nikel

dengan kandungan fosfor yang tinggi cenderung memiliki fasa amorf (non-kristalin). Tetapi dari data mikrostruktur telah dibahas adanya perubahan setelah proses *electroless coating*, juga data komposisi kimia pada Tabel 2 yang menunjukkan adanya unsur Ni, P dan Al. Untuk melihat lebih jelas lapisan yang terbentuk, diambil satu contoh gambar melintang *coating* Ni-P dengan komposisi Al_2O_3 10 gr/l seperti ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 3. Grafik perbandingan data XRD variasi komposisi *nano powder* Al_2O_3

Dari Gambar 4 terlihat lapisan yang terbentuk, akan tetapi tebal lapisan tidak merata.



Gambar 4. Penampang melintang *coating* Ni-P- Al_2O_3 10 gr/l

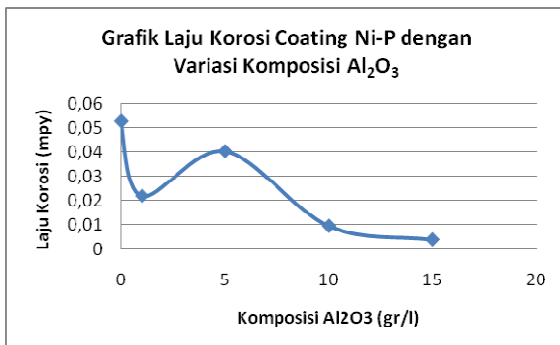
Tabel 2. Perbandingan komposisi unsur di permukaan substrat dengan variasi komposisi penambahan Al_2O_3

Unsur	Base Metal	% Mass				
		Al_2O_3 0 gr/l	Al_2O_3 1 gr/l	Al_2O_3 5 gr/l	Al_2O_3 10 gr/l	Al_2O_3 15 gr/l
Fe	83,74	83,07	83,14	80,27	80,72	85,54
Cr	12,13	12,18	12,33	12,46	12,26	12,87
Ni	0,14	1,30	1,13	1,71	1,86	0,31
P	-	0,38	0,22	0,82	0,91	-
Al	-	-	0,04	0,34	0,37	0,02
O	-	-	2,03	2,94	2,56	0,34

C. Analisa Korosifitas

Uji korosifitas menggunakan grafik tafel pada alat CMS untuk membandingkan laju korosi antar variabel percobaan. Dari Gambar 4 menunjukkan bahwa *filler* Al_2O_3 berperan penting terhadap ketahanan korosi karena nilai

laju korosi yang semakin kecil seiring dengan penambahan komposisi Al_2O_3 , karena dengan penambahan serbuk nano Al_2O_3 akan mempertebal *coating* yang dihasilkan sehingga tidak rentan mengalami korosi. Hal ini diperkuat dengan data uji *cyclic* dari Tabel 4. Data uji *cyclic* menunjukkan potensial repasifikasi lebih kecil dibandingkan potensial *pitting*. Hal ini menandakan tidak terjadi korosi *pitting* selama uji *cyclic* berlangsung. *Pitting* merupakan jenis korosi terlokalisasi yang menimbulkan lubang pada material, yaitu pada daerah serangan korosi dimana luasnya relatif lebih kecil dibandingkan keseluruhan permukaan yang terekspos. Sedangkan repasivasi merupakan proses ketika permukaan logam kembali menjadi pasif. Sehingga ketika repasivasi terjadi lebih dahulu maka di permukaan logam sudah terbentuk lapisan protektif untuk melindungi permukaan dari korosi *pitting*. Pada awal imersi, terjadi ketidakstabilan arus dan semakin stabil seiring bertambahnya waktu. Arus akan fluktuatif karena lapisan pasif masih dalam proses pembentukan. Hal ini juga berhubungan dengan teori *ion competitive* antara oksigen terlarut dan ion klorida untuk teradsorpsi ke permukaan logam.



Gambar 4. Grafik analisa laju korosi coating Ni-P dengan variasi komposisi Al_2O_3

Fenomena seperti ini juga bisa diakibatkan karena *overprotect* yang terjadi saat awal pemberian arus proteksi. Semakin bertambahnya waktu, arus semakin stabil disebabkan terjadinya passivasi pada permukaan spesimen^[20].

Tabel 4. Tabel perbandingan *cyclic* dengan variasi komposisi Al_2O_3

Sampel	Potensial Repasivasi	Potensial Pitting
Tanpa coating	-382,8 mV	-203,1 mV
Tanpa Al_2O_3	678 mV	790,2 mV
Al_2O_3 1 gr/l	-450,5 mV	-245,9 mV
Al_2O_3 5 gr/l	-422,5 mV	-330,2 mV
Al_2O_3 10 gr/l	-446,2 mV	-319,0 mV
Al_2O_3 15 gr/l	-124,9 mV	-74,79 mV

4. KESIMPULAN

Berdasarkan karakterisasi dan analisa hasil percobaan *coating* Ni-P- Al_2O_3 dengan metode *electroless* kodeposisi maka dapat disimpulkan struktur mikro permukaan *coating* Ni-P berupa nodular, setelah penambahan *nano powder* Al_2O_3 terlihat ada bulatan partikel putih di atas nodular. Seiring dengan bertambahnya komposisi Al_2O_3 menunjukkan struktur mikro yang teratur tidak teraglomerasi. Kondisi ini hanya ditemui pada komposisi Al_2O_3 15 gr/l dimana terdegradasi saat proses *electroless coating* baru berjalan 10 menit. Analisa fasa menunjukkan semua variasi *coating* Ni-P- Al_2O_3 berada dalam fasa amorf karena sedikitnya kadar Ni, P, Al dan O di permukaan substrat sehingga fasa kristalin yang terbaca hanya Fe. Komposisi kimia unsur Ni, P, Al dan O semakin bertambah seiring dengan bertambahnya komposisi *nano powder* Al_2O_3 dalam *coating* sehingga persebaran unturnya di permukaan pun semakin baik. Ketahanan korosi *coating* Ni-P semakin baik seiring dengan bertambahnya komposisi Al_2O_3 dalam *coating* yang mempertebal lapisan protektif di permukaan logam dasar. *Coating* Ni-P- Al_2O_3 ini juga tidak rentan terjadi korosi *pitting* dalam lingkungan NaCl 3,5%.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada P2MM – LIPI yang telah mendanai penelitian ini melalui Kegiatan Kompetensi Inti (Tematik) Tahun 2015. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Angga – mahasiswa magang dari UNSRI – Palembang karena telah membantu kegiatan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Sahoo, P., and Das, K. S, “ Tribology of electroless nickel coatings- a review,” *Material and Design Journal.*, vol. 32, pp. 1760-1775, 2011.
- [2] Richter, S., Hilbert, L.R., and Thorarinsdottir, R.I, “ On-line corrosion monitoring in geothermal district heating systems. I. General Corrosion Rates,” *Corrosion Science.*, vol. 48, pp. 1770 – 1778, 2006.
- [3] Balaraju, J.N., Sankara Narayanan, T.S.N., and Seshadri, S.k, Electroless Ni-P composite coatings,” *Journal of Applied Electrochemistry.*, vol. 33, pp. 807-816, 2003.
- [4] Carraro, C., Maboudian, R., and Magagnin, L, “Metallization and

- nanostructuring of semiconductor surfaces by galvanic displacement processes,” *Surface Science Reports.*, vol. 62 (12), pp.499-525, 2007.
- [5] Gutziet, G, “An outline of the chemistry involved in the process of catalytic nickel deposition from aqueous solution,” *Plating Surface Finishing.*, vol. 47 (63), 1960.
- [6] Metzger, W., and Th Florian, “The deposition of dispersion hardened coatings by means of electroless nickel,” *Transactions of the Institute of Metal Finishing Journal*, vol. 54 (174), 1976. Riedel, W, “Electroless Nickel Plating,” *ASM International.*, Ohio, 1991.
- [7] Riedel, W., “Electroless Nickel Plating,” *ASM International, Materials Park, Ohio*, 1991.
- [8] Hubbell, F.N., “Chemically Deposited Composites-A New Generation of Electroless Coatings,” *Plating Surface Finishing.*, vol. 65(12), 1978.
- [9] Apachitei, I., Duszczuk, J., Katgerman, L., and Overkamp, P.J.B, “Electroless Ni-P composite coatings: the effect of heat treatment on the microhardness of substrate and coating,” *Scripta Materialia.*, vol. 38 (9), pp. 1347-1353, 1998.
- [10] Reddy, V.V.N., Ramamoorthy, B., and Nair, P.K, “A Study on the wear resistance of electroless Ni-P/diamond composite coatings,” *Wear.*, vol. 239, pp. 111-116, 2000.
- [11] Sahoo P, “Friction performance optimization of electroless Ni-P coatings using the taguchi method,” *Journal of Physics D: Applied Physics.*, vol. 41, 095305, pp. 1–11, 2008.
- [12] Liu D., Yan Y., Lee K., Yu J, “ Effect surfactant on the alumina dispersion and corrosion behavior of electroless Ni-P-Al₂O₃ composite coatings,” *Materials and Corrosion.*, vol. 60 (9), pp. 690–694, 2009.
- [13] Wang, M., Yi Dan, W., Fen Li, J., Feng Ding, J., Qing Zhou, G., and Sheng Wang, Q., “Preparation and characterization of Al₂O₃ nanoparticles with dodecyl trimethyl ammonium bromide as surfactant,” *AMM Journal.*, vol. 09, 2013.
- [14] I. K., Kim, H., and Lee, B. S, “Optimization of barrel plating process for electroless Ni-P plating,” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry.*, vol. 20, pp. 3767-3774, 2014.
- [15] Kundu, S., Das, S.K., and Sahoo, P, “Properties of electroless nickel at elevated temperature a review,” *Procedia Engineering.*, vol. 97, pp. 1698-1706, 2014.
- [16] Gadhari, P., and Sahoo, P, “ Effect of process parameters on corrosion resistance of Ni-P-Al₂O₃ composite coating using electrochemical impedance spectroscopy,” *Portugaliae Electrochimica Acta.*, vol. 33 (1), pp. 49-68, 2015.
- [17] Islam, M., Azhar, M. R., Fredj, N., and Burleigh, T. D, “Electrochemical impedance spectroscopy and indentation studies of pure and composite electroless Ni-P coatings,” *Surface and Coatings Technology.*, vol. 236, pp.262-268, 2013.
- [18] Afroukhteh, S., Dehghanian, C., and Emamy, M, “ Preparation of electroless Ni-P composite coatings containing nano-scattered alumina in presence of polymeric surfactant,” *Progress in Natural Science: Materials International.*, vol. 22(4), pp. 318-325, 2012.
- [19] Allen, R. M., and Vander Sande, J. B., “The structure of electroless Ni--P films as a function of composition,” *Scripta Metallurgica.*, vol. 16, 1982, p: 1161-1164.
- [20] Febrianto, “Analisis fluktuasi arus korosi saat hancurnya lapisan pasif dan repasifasi oleh ion klorida,” *Prosiding Seminar Nasional ke-15 Teknologi dan Keselamatan PLTN Serta Fasilitas Nuklir.*, Surakarta, 2009.



STUDI KINETIKA PELINDIAN BIJIH NIKEL LIMONIT DARI PULAU HALMAHERA DALAM LARUTAN ASAM NITRAT

M. Zaki Mubarak* dan Muhammad Wildanil Fathoni

Program Studi Teknik Metalurgi, FTTM ITB

Jl Ganesha 10 Bandung 40312

E-Mail: * zaki@mining.itb.ac.id

Masuk Tanggal : 09-04-2016, revisi tanggal : 26-04-2016, diterima untuk diterbitkan tanggal 30-04-2016

Intisari

Salah satu perkembangan terkini proses ekstraksi nikel dari bijih laterit dengan jalur hidrometalurgi adalah dengan menggunakan reagen pelindi yang dapat diregenerasi, seperti asam klorida dan asam nitrat. Meskipun keberhasilan proses pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat telah dilaporkan, studi kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat sedikit dipublikasikan. Dalam paper ini dipresentasikan hasil analisis kinetika pelindian bijih nikel laterit tipe limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer. Studi kinetika pelindian bertujuan untuk mengetahui pengendali laju reaksi, parameter kinetika (konstanta laju reaksi atau koefisien difusi), energi aktivasi reaksi dan persamaan kinetiknya. Kinetika pelindian dipelajari dengan menggunakan model *shrinking core* (SCM). Hasil analisis menunjukkan bahwa pengendali laju reaksi pada pelindian bijih limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat adalah difusi melalui lapisan produk padat dengan koefisien difusi efektif (D_e) sebesar $2,1- 8,55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ pada rentang suhu $65-95 \text{ }^\circ\text{C}$ serta energi aktivasi sebesar $46,78 \text{ kJ/mol}$.

Kata Kunci: Pelindian, Limonit, Nikel, Asam nitrat, Kinetika

Abstract

One of the recent developments in the extraction of nickel from laterite ore by hydrometallurgical route is to use leaching reagent which can be regenerated, such as hydrochloric and nitric acids. Although the success of leaching of laterite ore has been reported, leaching kinetics study of laterite ore in nitric acid is still poorly published. In this paper, the results of leaching kinetics analysis of nickel laterite ore of limonite type from Halmahera Island in nitric acid solution at atmospheric pressure is discussed. The purposes of the kinetics study are to determine rate-determining step, kinetic parameters (i.e. reaction rate constant or diffusion coefficient), activation energy and the kinetics model. Leaching kinetics was studied by adopting shrinking core models (SCM). The analysis results reveal that the leaching rate of Halmahera limonite ore from Halmahera Island in nitric acid is controlled by diffusion through solid layer product with effective diffusion coefficient (D_e) of $2.1- 8.55 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ at the temperature range of $65-95 \text{ }^\circ\text{C}$ and activation energy of 46.78 kJ/mol .

Keywords: Leaching, Limonite, Nickel, Nitric acid, Kinetics

1. PENDAHULUAN

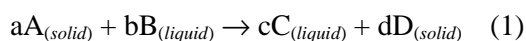
Ekstraksi nikel dari bijih nikel laterit berkadar rendah umumnya dilakukan dengan jalur hidrometalurgi. Nikel dipresipitasi dari larutan hasil pelindian yang telah dipisahkan pengotornya (besi, aluminium, mangan) sebagai *intermediate products* seperti MHP (*mixed hydroxide precipitate*), MSP (*mixed sulphide precipitate*) atau sebagai logam murni melalui proses ekstraksi pelarut-*electrowinning*. Pelindian dilakukan baik pada tekanan tinggi

maupun pada tekanan atmosfer dalam beberapa larutan pelindi seperti asam sulfat, asam klorida, asam nitrat dan *ammonia*^[1,2,3,4]. Dalam beberapa tahun terakhir, pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat dikembangkan karena asam nitrat yang telah terpakai dalam proses pelindian dapat diregenerasi kembali secara efektif dengan teknologi piroidrolisis. Asam nitrat dapat diregenerasi kembali pada tahap pemisahan besi dan aluminium terlarut dari larutan hasil pelindian secara simultan dengan

presipitasi besi dan aluminium masing-masing sebagai *hematite* (Fe_2O_3) dan alumina (Al_2O_3) serta dari tahap pirohidrolisis *spent solution* secara simultan dengan proses *recovery* Mg terlarut sebagai serbuk MgO ^[5]. Fathoni dan Mubarak^[6] telah membahas pengaruh beberapa variabel (konsentrasi asam nitrat, temperatur, dan persen padatan) pada proses pelindian bijih nikel limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat terhadap persen ekstraksi nikel dan selektivitas pelindian Ni terhadap Fe dan Mg. Hasil percobaan menunjukkan bahwa ekstraksi Ni tertinggi yaitu 94% diperoleh pada pelindian selama 8 jam dengan konsentrasi asam 6M (3 kali perhitungan stoikiometri), 10% padatan dan temperatur 95 °C. Berdasarkan analisis eksperimental faktorial desain 2^3 , dilaporkan bahwa variabel yang paling berpengaruh pada persen ekstraksi Ni adalah temperatur diikuti oleh interaksi antara temperatur, konsentrasi asam nitrat dan persen padatan^[6]. Pada paper ini dibahas hasil analisis kinetika pelindian nikel dari bijih limonit yang berasal dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer.

Studi kinetika pelindian dilakukan untuk menentukan persamaan laju pelindian, mengetahui pengendali laju reaksi, menentukan parameter kinetika pelindian (konstanta laju reaksi atau koefisien difusi), energi aktivasi reaksi dan model kinetiknya. Pengendali laju reaksi adalah tahap proses yang memiliki laju yang paling lambat dan menjadi penentu laju proses secara keseluruhan. Pengendali laju reaksi penting untuk diketahui karena dengan mengetahui pengendali laju dapat diketahui upaya apa saja yang dapat dilakukan untuk meningkatkan laju proses pelindian, misalnya peningkatan pengadukan, peningkatan suhu atau konsentrasi reagen pelindi. Selain itu, dengan model kinetika yang diperoleh dapat diprediksi laju pelindian bijih yang sejenis dalam larutan pelindian yang sama pada kondisi yang bervariasi tanpa secara terus menerus melakukan percobaan.

Reaksi pelindian bijih nikel laterit merupakan reaksi heterogen karena melibatkan lebih dari satu fasa, yaitu fasa padat berupa bijih dan fasa cair yaitu reagen pelindi. Reaksi pelindian bijih nikel limonit dalam larutan asam nitrat secara umum dapat dituliskan sebagai berikut:

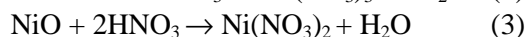
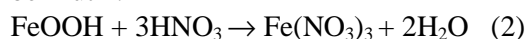


Untuk pelindian bijih limonit dalam larutan asam nitrat (HNO_3), A adalah mineral-mineral oksida basa dalam bijih seperti NiO, CoO,

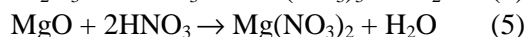
FeOOH dan MgO, B adalah HNO_3 , C logam-logam yang terlarut dalam pelindian dalam bentuk ion-ionnya seperti Ni^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} dan Mg^{2+} dan D mineral yang tidak terlarut dalam pelindian seperti silika dan silikat.

Mineral pembawa nikel (*host mineral*) yang dominan dalam bijih laterit tipe limonit umumnya adalah *goethite* ($\alpha\text{-FeOOH}$). Berdasarkan studi-studi yang telah dilakukan sebelumnya, sebagian besar nikel oksida (NiO) berada dalam kisi kristal *goethite* tersebut dalam bentuk larutan padat (*solid solution*). Olehkarenanya, untuk melarutkan nikel diperlukan pelarutan besi dari mineral *goethite* secara simultan^[2].

Pelarutan *goethite* dan nikel oksida dalam asam nitrat berlangsung melalui reaksi-reaksi kimia berikut^[6]:



Selain *goethite* dan nikel oksida, senyawa lain yang kemungkinan larut adalah *hematite* dan magnesium oksida dan senyawa-senyawa logam pengotor dalam kadar yang lebih rendah seperti oksida kromium, aluminium dan mangan. Pelarutan *hematite* dan magnesita dengan larutan asam nitrat berlangsung melalui reaksi berikut^[6]:



Selain *goethite*, komponen utama dalam bijih limonit adalah kuarsa (SiO_2). Selama proses pelindian dalam larutan asam, mineral kuarsa yang merupakan oksida asam ini tidak ikut terlarut bersama nikel, besi dan magnesium dan membentuk lapisan padat pada permukaan oksida-oksida/hidroksida logam yang larut tersebut. Hasil analisis XRD (*x-ray diffraction*) terhadap residu pelindian pada penelitian ini menunjukkan bahwa SiO_2 merupakan komponen utama dalam residu pelindian dengan puncak difraksi paling dominan yang mengindikasikan bahwa SiO_2 tidak terlarut selama pelindian. Berdasarkan perilaku pelindian mineral-mineral dalam bijih tersebut, kinetika proses pelindian bijih limonit dalam larutan asam nitrat dapat didekati dengan model kinetika inti yang menyusut (*shrinking core model* atau disingkat SCM). Penggunaan model *shrinking core* untuk analisis kinetika pelindian bijih limonit dalam asam nitrat dilandasi asumsi-asumsi sebagai berikut:

a) Partikel bijih berbentuk bulat

- b) Terdapat mineral dominan yang tidak ikut terlarut (yaitu silika) yang membentuk lapisan padat yang *porous* pada permukaan inti yang bereaksi.
- c) Terbentuk lapisan (film) fluida tipis pada permukaan mineral
- d) Konsentrasi asam nitrat dianggap cukup tinggi sehingga tidak berubah secara signifikan dengan berjalannya waktu
- e) Ukuran partikel bijih tidak berubah (hanya inti yang bereaksi yang ukurannya menyusut terhadap waktu)

Menurut Levenspiel^[7], model-model matematika untuk setiap jenis pengendali laju reaksi sesuai *shrinking core model* dapat dirumuskan sebagai berikut:

1. Difusi melalui lapisan film fluida (NBL: *Nernst Boundary Layer*) pada permukaan bijih,

$$\frac{t}{\tau} = X_T \quad (6)$$

$$\tau = \frac{\rho_T R}{3bkC} \quad (7)$$

2. Difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_T)^{\frac{2}{3}} + 2(1 - X_T) \quad (8)$$

$$\tau = \frac{\rho_T R^2}{6bD_e C_{HNO_3}} \quad (9)$$

3. Reaksi antarmuka,

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_T)^{\frac{1}{3}} \quad (10)$$

$$\tau = \frac{\rho_T R}{bk'C} \quad (11)$$

padamana t adalah waktu pelindian (detik), τ adalah waktu pelindian hingga oksida reaktif dalam bijih nikel laterit dianggap habis bereaksi (menit), X_T adalah fraksi oksida yang terkonversi (mol) pada waktu t (detik), R adalah nilai rata-rata dari jari-jari partikel (meter), ρ_T adalah densitas molar bijih (mol/m^3), b perbandingan mol reagen pelindi terhadap mol oksida yang bereaksi sesuai persamaan reaksi (1), C_{HNO_3} adalah konsentrasi asam nitrat yang digunakan (mol/m^3), k_1 adalah konstanta difusi melalui film fluida pada permukaan bijih (m^2/detik), D_e adalah koefisien difusi pada lapisan padat yang tidak bereaksi (m^2/detik), dan k'' adalah konstanta laju reaksi orde pertama (detik^{-1}).

Nilai X_T yang digunakan adalah fraksi terlarut total dari oksida-oksida nikel, magnesium dan besi. Nilai b dihitung dari nilai koefisien reaksi untuk setiap oksida yang larut sesuai dengan Persamaan (2) sampai dengan Persamaan (5) dengan b untuk setiap reaksi

yang melibatkan oksida tertentu dikalikan fraksi mol oksida tersebut dalam total oksida yang terlarut.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

A. Preparasi dan Karakterisasi Bijih

Preparasi dan Karakterisasi Bijih
Bijih nikel laterit yang digunakan adalah bijih tipe limonit yang berasal dari Pulau Halmahera. Sebelum digunakan dalam proses pelindian, sampel bijih dipreparasi yang meliputi penggerusan dengan *ball mill*, pengayakan (*sieving*) dengan mesin ayak getar untuk mendapatkan fraksi ukuran -65+100 mesh. Fraksi ukuran bijih -65+100 mesh ini dipilih karena berdasarkan hasil analisis ayak, fraksi ukuran -65+100 mesh ini merupakan fraksi ukuran yang paling banyak dalam bijih limonit dari Pulau Halmahera yang sudah berukuran halus. Studi kinetika pelindian dilakukan pada ukuran partikel tertentu yang dianggap sebagai rata-rata partikel yang lolos ayakan 65 mesh (0,210 mm) dan tertampung pada ayakan 100 mesh (0,149 mm). Selanjutnya, bijih dengan fraksi ukuran -65+100 mesh ini dilakukan proses *sampling* dengan metode *coning-quartering* untuk kemudian dari sampel-sampel yang diperoleh dilakukan analisis komposisi kimia dengan XRF (*x-ray fluorescence*) dan AAS (*atomic absorption spectrophotometer*), analisis mineral yang dominan dalam bijih dengan XRD (*x-ray diffraction*) dan disiapkan sampel-sampel yang akan digunakan untuk percobaan pelindian.

Tabel 1. Hasil analisa XRF sampel bijih

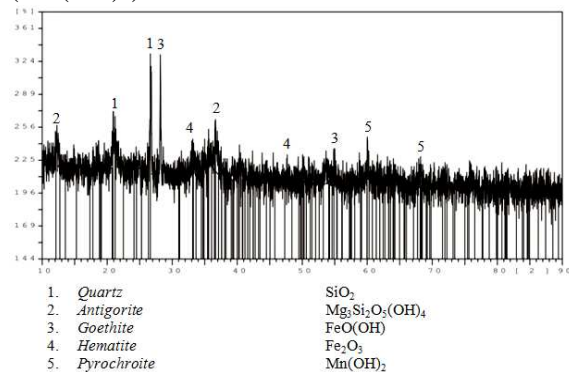
Senyawa	%	Unsur	%
SiO ₂	39,31	Si	18,34
Al ₂ O ₃	5,27	Al	2,79
Fe ₂ O ₃ T	37,01	Fe	25,91
MnO	0,54	Mn	0,42
MgO	7,68	Mg	4,63
Cr ₂ O ₃	1,6	Cr	1,09
NiO	1,37	Ni	1,08
CaO	0,27	Ca	0,19
K ₂ O	0,011	K	0,009
TiO ₂	0,063	Ti	0,038
P ₂ O ₅	0,022	P	0,010
CuO	0,009	Cu	0,007
V ₂ O ₅	0,037	V	0,021
ZnO	0,023	Zn	0,018
LOI	6,78		

Hasil analisis XRF disajikan pada Tabel 1, sementara dan hasil analisis AAS disajikan pada Tabel 2. Hasil analisis komposisi kimia bijih menunjukkan bahwa kadar Ni, Fe dan Mg dalam sampel bijih yang dianalisa dengan XRF tidak jauh berbeda dengan hasil analisis dengan AAS.

Tabel 2. Hasil kadar Ni, Fe dan Mg dalam sampel bijih dengan AAS

Unsur	%
Ni	1,02
Fe	27,37
Mg	4,81

Hasil analisis XRD terhadap sampel bijih disajikan pada Gambar 1. Hasil analisis XRD menunjukkan mineral dominan yang terdapat dalam sampel bijih adalah *quartz* (SiO_2), *antigorite* ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), *goethite* (FeOOH), *hematite* (Fe_2O_3) dan *pyrochroite* ($\text{Mn}(\text{OH})_2$).



Gambar 1. Hasil analisis XRD sampel bijih limonit dari Pulau Halmahera

B. Percobaan Pelindian

Percobaan pelindian dilakukan dalam reaktor berleher lima dengan volume 1 L yang dilengkapi dengan kondensor untuk mengembunkan kembali pelarut (air) yang menguap sehingga volume larutan dapat dijaga tetap. Volume asam nitrat yang digunakan adalah 500 ml. Agar dicapai temperatur sesuai dengan parameter yang ditetapkan, pemanasan dilakukan dengan menggunakan sebuah *hot plate* yang dapat diatur temperaturnya. *Hot plate* ini terintegrasi dengan *magnetic stirrer*. Kecepatan pengadukan yang digunakan diatur tetap sebesar 400 rpm. Selama percobaan pelindian, dilakukan pengambilan sampel larutan pada menit ke- 5, 15, 30, 60, 120, 240, 480 dan 720 untuk dilakukan pengukuran konsentrasi Ni, Fe dan Mg terlarut dengan AAS. Pemilihan waktu pengambilan sampel ini dilakukan berdasarkan hasil percobaan

sebelumnya^[6], padamana ekstraksi logam Ni, Fe dan Mg berangsung dengan cepat pada 2 jam awal dan cenderung melambat setelahnya, sehingga frekuensi pengambilan sampel diperbanyak pada 2 jam awal. Percobaan dilakukan pada temperatur 65, 75, 85 dan 95 °C, 10% padatan dan konsentrasi asam nitrat 6M.

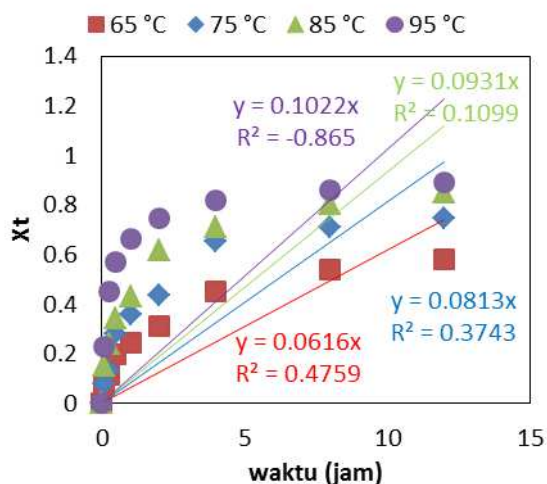
Konsentrasi asam nitrat dipilih 6M yaitu 3x perhitungan stoikiometri reaksi antara NiO, FeOOH dan MgO dalam bijih dengan HNO₃ sedemikian rupa sehingga perubahan konsentrasi HNO₃ selama pelindian dapat dianggap tidak ada (konsentrasi reagen pelindi dapat dijaga tetap selama pelindian). Dalam analisis kinetika pelindian bijih nikel limonit Halmahera dengan menggunakan model *shrinking core* ini, parameter yang berubah adalah fraksi terkonversi oksida (NiO, FeOOH dan MgO), sementara parameter-parameter lain dijaga tetap, yaitu ukuran awal partikel (-65+100 mesh), kecepatan pengadukan, persen padatan dan konsentrasi HNO₃. Parameter konsentrasi HNO₃ dijaga tetap dengan menggunakan konsentrasi asam yang signifikan lebih tinggi dari perhitungan stoikiometrinya dan menggunakan persen padatan yang relatif rendah. Dengan menjaga parameter-parameter tersebut tetap, maka kinetika pelindian semata-mata dapat dievaluasi dari perubahan fraksi terkonversi total oksida (X_T) terhadap waktu t tanpa dipengaruhi oleh perubahan-perubahan konsentrasi reagen pelindi, luas permukaan reaksi (yang ditentukan oleh ukuran partikel), persen padatan dan temperatur. Variasi temperatur dilakukan untuk menentukan energi aktivasi pelindian dengan Persamaan Arrhenius. Temperatur yang dipilih adalah 65, 75, 85 dan 95 °C karena pelindian dilakukan pada tekanan atmosfer sehingga temperatur maksimal yang dapat digunakan adalah sekitar temperatur didih air (100 °C). Hasil percobaan sebelumnya menunjukkan bahwa pada temperatur 95 °C, persen ekstraksi nikel mencapai 94%^[6].

3. HASIL DAN DISKUSI

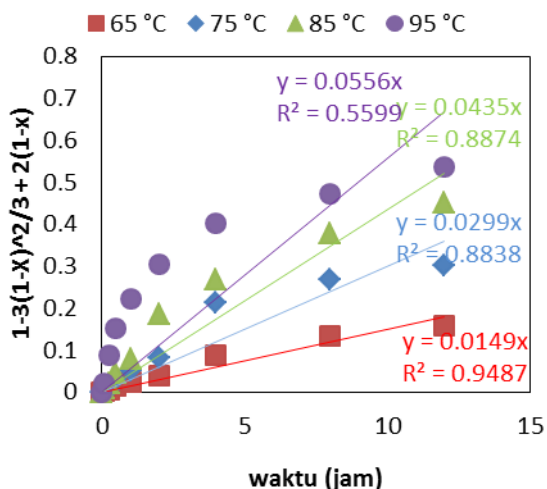
A. Pengendali Laju Reaksi

Untuk melakukan analisis kinetika pelindian dengan model *shrinking core*, inti yang menyusut diasumsikan hanya karena proses pelarutan NiO, FeOOH dan MgO yang merupakan komponen utama bijih nikel limonit dari Pulau Halmahera. Oleh karenanya, harga X_T ditentukan dari mol terlarut oksida-oksida tersebut dibandingkan terhadap dengan mol awal oksida tersebut dalam sampel bijih.

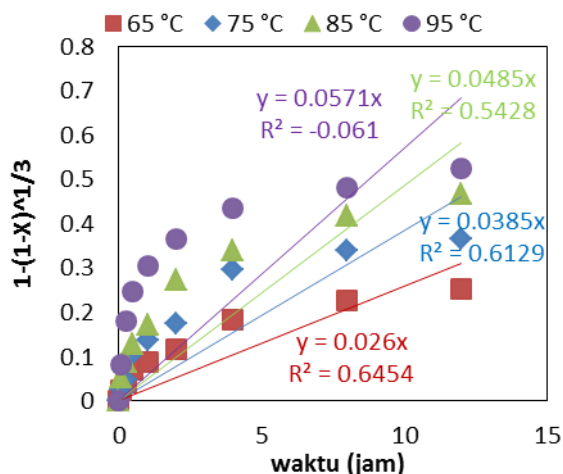
Penentuan pengendali laju reaksi dilakukan dengan mengevaluasi kelinieran kurva regresi linier hasil percobaan pada 3 model kinetika yang ditinjau, sesuai dengan Persamaan (6), (8), dan (10). Kelinieran regresi linier yang dilakukan dievaluasi dari nilai koefisien korelasi (R^2) yang paling mendekati 1. Pengaluran hasil percobaan pada 4 temperatur yang berbeda terhadap 3 model kinetika *shrinking core model* yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 2, 3 dan Gambar 4, sementara nilai-nilai R^2 dari regresi linier yang diperoleh ditunjukkan pada Tabel 3. Berdasarkan harga-harga R^2 regresi linier data percobaan pada 4 temperatur dengan 3 model kinetika yang digunakan, diindikasikan bahwa pengendali laju reaksi pelindian adalah difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi.



Gambar 2. Pengaluran hasil percobaan pada model kinetika terkendali oleh laju difusi melalui lapisan film fluida



Gambar 3. Pengaluran hasil percobaan pada model kinetika terkendali oleh laju difusi melalui lapisan padat yang tidak bereaksi



Gambar 4. Pengaluran hasil percobaan pada model kinetika terkendali oleh laju reaksi antarmuka

Tabel 3 Nilai-nilai R^2 regresi linier hasil percobaan pada 4 temperatur terhadap 3 model kinetika yang digunakan

Temperatur	Nilai R^2 untuk Setiap Model Pengendali Laju		
	Difusi Film Tipis	Difusi Lapisan Produk	Reaksi Antarmuka
95 °C	-0,86	0,559	-0,06
85 °C	0,109	0,887	0,542
75 °C	-0,86	0,883	0,612
65 °C	0,475	0,948	0,645

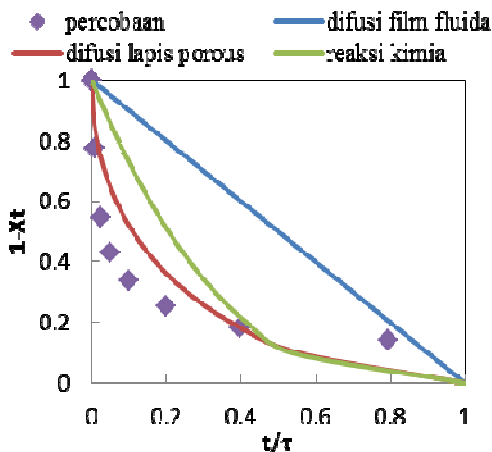
Selain dengan mengevaluasi kelinieran kurva regresi linier hasil percobaan terhadap kinetika *shrinking core model*, pengendali laju reaksi juga ditentukan dengan metode pencocokan kurva (*curve fitting*) antara kurva *dummy* model dengan data percobaan. Kurva yang dicocokkan adalah kurva hubungan antara $(1-X_t)$ terhadap t/τ , padamana t percobaan adalah waktu pengambilan sampel larutan untuk analisis konsentrasi Fe, Ni, dan Mg terlarut. Untuk pembuatan kurva *dummy*, perlu ditentukan harga τ , sehingga pada harga-harga X_t *dummy* (0 hingga 1 dengan kenaikan teratur tiap 0,1) dapat ditentukan harga t *dummy* yang berkesesuaian. Berdasarkan Persamaan (6), (8), dan (10), nilai τ dapat diperoleh dari persamaan regresi linier model pengendali laju terhadap waktu, padamana gradien yang dihasilkan dari persamaan regresinya adalah nilai dari $1/\tau$. Berdasarkan uji kelinieran, nilai R^2 yang paling mendekati 1 adalah regresi dengan model kinetika yang terkendali oleh difusi melalui produk padat yang tidak bereaksi. Oleh karena itu, untuk menentukan nilai τ , yang dilakukan adalah menentukan gradien dari pengaluran nilai-nilai $(1-3(1-X_t)^{2/3}+2(1-X_t))$ terhadap t (Persamaan 8), padamana nilai gradien tersebut sama dengan nilai $1/\tau$. Pada Tabel 4 disajikan persamaan regresi linier data percobaan

terhadap model kinetika yang terkendali oleh difusi melalui lapisan padat yang tidak bereaksi ($1-3(1-X_t)^{2/3}+2(1-X_t)$) terhadap waktu (t) beserta harga gradien ($1/\tau$) dan τ yang didapat.

Tabel 4 Hasil perhitungan nilai τ

Temperatur	Persamaan	Gradien	τ (jam)
95°C	$y=0,055x$	0,055	18,18
85°C	$y=0,043x$	0,043	23,26
75°C	$y=0,029x$	0,029	34,48
65°C	$y=0,014x$	0,014	71,43

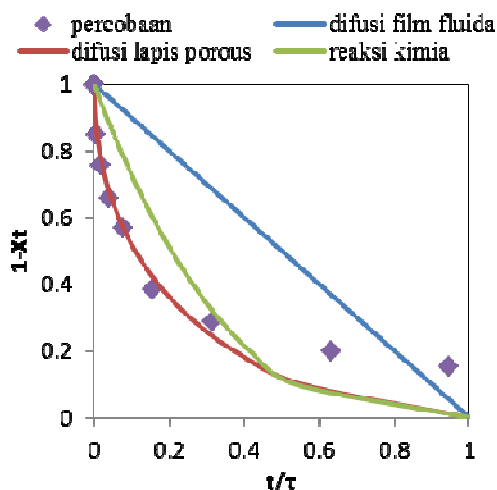
Gambar 5 - 8 menyajikan hasil pencocokan kurva (*curve fitting*) antara kurva *dummy* yang telah dibuat dengan kurva hasil percobaan. Hasil pencocokan kurva hasil percobaan dan kurva *dummy* menunjukkan bahwa model kinetika yang paling cocok dengan hasil percobaan adalah model kinetika yang terkendali oleh proses difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi. Lapisan produk padat ini terbentuk karena terdapat mineral yang tidak terlarut atau produk reaksi yang mengendap kembali. Hasil XRD residu pelindian yang disajikan pada Gambar 9 menunjukkan mineral yang dominan pada residu pelindian adalah silika, *hematite*, *antigorite*, dan *pyrochroite*.



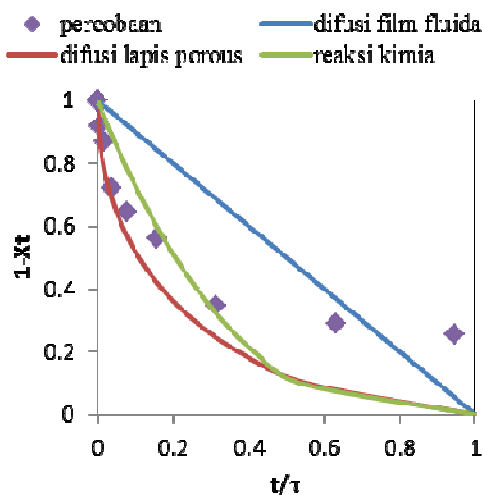
Gambar 5. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 95 °C terhadap kurva *dummy* model

Berdasarkan hasil analisis kinetika dengan kedua metode tersebut dapat disimpulkan bahwa pengendali laju reaksi pelindian bijih limonit Halmahera dalam larutan asam nitrat adalah difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi. Hasil analisis kinetika ini berkesesuaian dengan hasil studi kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam asam nitrat yang dilakukan oleh Agacayak dkk.^[4] dan Ayanda dkk.^[8] yang menggunakan bijih nikel

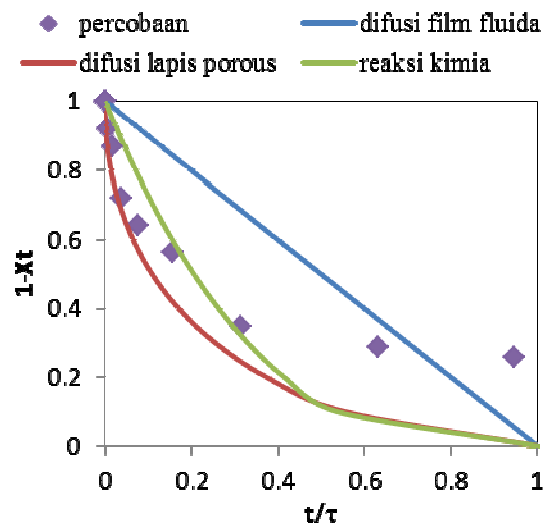
laterit masing-masing dari daerah Karacam Turki dan dari Nigeria.



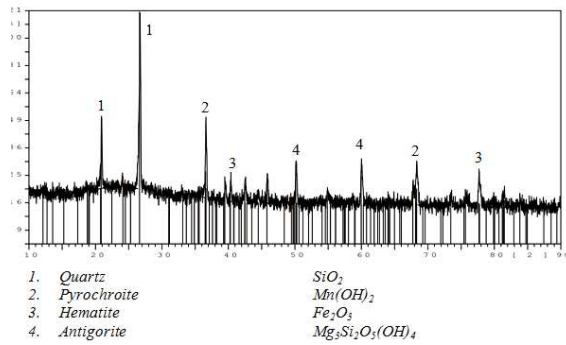
Gambar 6. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 85 °C terhadap kurva *dummy* model



Gambar 7. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 75 °C terhadap kurva *dummy* model



Gambar 8. Hasil *fitting* data percobaan pada temperatur 65 °C terhadap kurva *dummy* model



Gambar 9. Hasil analisis XRD residu pelindian pada suhu 95 °C

Peningkatan laju reaksi dapat dilakukan dengan meningkatkan intensitas pengadukan sehingga ketebalan lapisan padat yang tidak bereaksi ini menjadi lebih tipis. Laju proses juga dapat ditingkatkan dengan meningkatkan temperatur, karena pada temperatur yang lebih tinggi laju difusi spesi yang bereaksi semakin meningkat.

B. Penentuan Energi Aktivasi Pelindian

Penentuan energi aktivasi (E_a) untuk proses pelindian dilakukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius $D_e = D_o e^{(-E_a/RT)}$, padamana D_e adalah harga koefisien difusi efektif melalui lapisan padat yang tidak bereaksi, $D_o =$ konstanta, T temperatur pelindian (K) dan R konstanta gas ideal (8,314 J/K.mol).

Nilai D_e dihitung dengan persamaan:

$$D_e = m \frac{\rho_T R^2}{6b C_{HNO_3}} \quad (12)$$

dengan m adalah nilai gradien garis lurus yang dibentuk dari pengaluran $(1-3(1-X_t)^{2/3}+2(1-X_t))$ terhadap waktu (t), $\rho_T =$ densitas molar total oksida, $R =$ jari-jari partikel, $C_{HNO_3} =$ konsentrasi asam nitrat dan $b =$ perbandingan mol reagen pelindi terhadap mol oksida yang bereaksi sesuai Persamaan (1). Hasil perhitungan nilai b dan D_e disajikan masing-masing pada Tabel 5 dan Tabel 6.

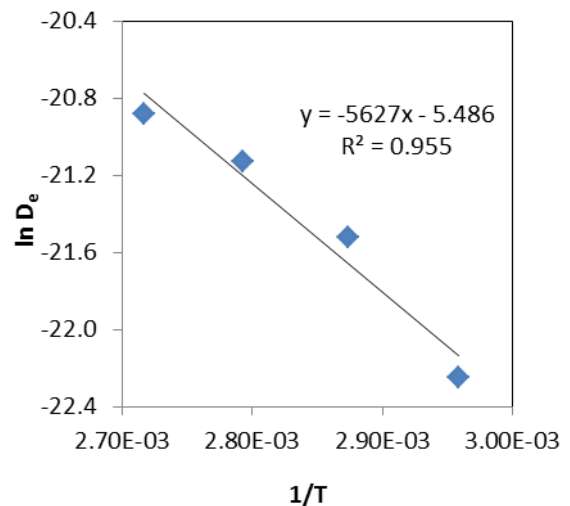
Tabel 5. Hasil perhitungan nilai b

Oksida	fraksi mol	b	b.X
NiO	0,02	0,5	0,01
FeOOH	0,70	0,33	0,23
MgO	0,28	0,5	0,14
Total	1		0,38

Tabel 6. Hasil perhitungan nilai D_e

Temperatur (K)	Slope (m)	D_e (m ² /s)	$\ln D_e$
368	0,055	8,55E-10	-20,88
358	0,043	6,69E-10	-21,13
348	0,029	4,51E-10	-21,52
338	0,014	2,18E-10	-22,25

Nilai E_a dapat diperoleh dengan cara mengalurkan $\ln D_e$ terhadap $(1/T)$ yang akan memberikan persamaan garis lurus dengan kemiringan sebesar $-\frac{E_a}{R}$ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 10. Dari kemiringan kurva pada Gambar 10 diperoleh harga energi aktivasi untuk pelindian bijih nikel limonit Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat yaitu sebesar 46,78 kJ/mol.



Gambar 10. Pengaluran $\ln D_e$ terhadap $1/T$

Harga energi aktivasi ini lebih rendah dari energi aktivasi pelindian nikel dari bijih laterit dalam asam nitrat yang dilaporkan oleh Agacayak dkk.^[4] dan Ayanda dkk.^[8] yaitu masing-masing 64,31 kJ/mol dan 79,52 kJ/mol. Hal ini mengindikasikan bahwa bijih nikel laterit dari Halmahera cenderung lebih mudah dilarutkan dibandingkan bijih yang digunakan peneliti-peneliti tersebut yang berasal dari Turki dan Nigeria. Tingginya harga energi aktivasi pelindian bijih nikel laterit dikontribusi oleh keberadaan mineral yang belum dan tidak bereaksi pada proses pelindian bijih limonit seperti silika dan hematite dan senyawa silikat seperti antigorite yang cenderung bersifat refraktori (sulit larut sempurna dalam larutan asam)^[9,10]. Hasil XRD terhadap residu pelindian menunjukkan bahwa komponen utama residu adalah silika, hematite, antigorite, dan pyrochroite seperti ditunjukkan pada Gambar 9. Harga energi aktivasi yang

diperoleh lebih rendah dibandingkan dengan energi aktivasi pelindian bijih nikel laterit tipe limonit dari Pomalaa dalam larutan asam klorida pada tekanan atmosfer yang dilaporkan oleh Karurung^[11], yaitu 77,6 kJ/mol, namun lebih tinggi dari harga yang dilaporkan oleh Girgin dkk.^[12], yaitu 30,36 kJ/mol dari percobaan pelindian nikel dari bijih limonit yang berasal dari daerah Adatepe Turki dalam larutan asam sulfat pada tekanan atmosfer.

Menurut Havlik^[13], kinetika proses yang terkendali oleh difusi cenderung mempunyai energi aktivasi yang rendah, yaitu dalam rentang 4-13 kJ/mol, sementara kinetika proses yang terkendali oleh reaksi kimia mempunyai energi aktivasi yang lebih tinggi, yaitu >42 kJ/mol and terkendali baik oleh difusi dan reaksi kimia (*mixed controlled*) bila energi aktivasinya diantara kedua rentang tersebut. Bila mengacu pada rentang energi aktivasi yang dikemukakan oleh Havlik ini, energi aktivasi yang diperoleh dari penelitian ini seharusnya berada dalam rentang dimana proses terkendali oleh reaksi kimia. Namun demikian, karena terbentuk komponen yang sulit larut dalam lapisan produk padat yang tidak bereaksi sebagaimana telah dikemukakan diatas, maka meskipun kinetika pelindian bijih limonit Hamahera dalam larutan asam nitrat yang terkendali oleh difusi melalui lapisan produk, namun mempunyai energi aktivasi yang tinggi. Kinetika pelindian bijih nikel laterit dalam larutan asam dengan pengendali laju difusi melalui lapisan produk namun mempunyai energi aktivasi yang tinggi (>42 kJ/mol) juga dilaporkan oleh peneliti-peneliti lain seperti Agacayak dkk.^[4], Ayanda, dkk.^[8], Karurung^[11] dan Girkin, dkk.^[12].

C. Penentuan Persamaan Laju Kinetika

Setelah diketahui pengendali laju proses pelindian (yaitu difusi melalui lapisan padat yang tidak bereaksi), persamaan laju pelindian dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-r = -\frac{d(1-X_T)^{1/3}}{dt} = \frac{bC_H + D_0 \exp(E_a/RT)}{R^2[(1-X_T)^{2/3} - (1-X_T)^{1/3}]} \quad (13)$$

Persamaan (13) merupakan pengembangan dari persamaan dasar untuk model kinetika yang terkendali oleh difusi melalui lapisan produk padat yang tidak bereaksi (Persamaan 8). Hasil integrasi dari persamaan tersebut terhadap t dan $(1-X_T)^{1/3}$ adalah sebagai berikut:

$$t = \frac{R^2}{6bD_0 \exp(E_a/RT)C_H} \left[1 - 3(1-X_T)^{2/3} + 2(1-X_T) \right] \quad (14)$$

Dengan memasukkan nilai konstanta, b , ρ_T dan E_a yang telah didapat dari hasil percobaan, maka persamaan laju kinetika untuk pelindian bijih limonit Halmahera dalam asam nitrat yang diperoleh dapat dituliskan sebagai berikut:

$$-r = -\frac{d(1-X_T)^{1/3}}{dt} = \frac{5,83 \cdot 10^{-2} C_H + \exp(5,626 \cdot 10^3 / T)}{R^2[(1-X_T)^{2/3} - (1-X_T)^{1/3}]} \quad (15)$$

padamana:

- C_{H^+} = konsentrasi asam (mol/m³)
- T = temperatur operasi (K)
- R = jari-jari rata-rata bijih (m)
- X_T = fraksi oksida terlarut

Waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan fraksi terlarut tertentu dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut:

$$t = \frac{2,83 \cdot 10^4 R^2}{C_H^+ \exp(5,626 \cdot 10^3 / T)} \left[1 - 3(1-X_T)^{2/3} + 2(1-X_T) \right] \quad (16)$$

padamana t adalah waktu pelindian dalam detik. Dengan model kinetika yang diperoleh (Persamaan (15) dan Persamaan (16)), dapat diprediksi laju pelindian bijih dengan tipe sejenis dalam larutan pelindi yang sama, dalam rentang temperatur 65-95 °C dengan konsentrasi asam nitrat dan ukuran partikel bijih yang bervariasi.

4. KESIMPULAN

Kinetika pelindian bijih limonit dari Pulau Halmahera dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer telah dipelajari dengan model kinetika *shrinking core*. Hasil analisis menunjukkan bawah pengendali laju reaksi adalah difusi melalui lapisan produk padat yang tidak/belum bereaksi dengan energi aktivasi sebesar 46,78 kJ/mol. Korelasi antara fraksi terkonversi oksida (oksida Fe, Ni dan Mg) terhadap waktu t mengikuti persamaan berikut:

$$t = \frac{2,83 \cdot 10^4 R^2}{C_H^+ \exp(5,626 \cdot 10^3 / T)} \left[1 - 3(1-X_T)^{2/3} + 2(1-X_T) \right]$$

padamana dengan model laju reaksi yang diperoleh dapat ditentukan waktu yang dibutuhkan untuk mendapatkan fraksi terkonversi oksida NiO, FeOOH dan MgO tertentu dalam proses pelindian bijih limonit dalam larutan asam nitrat pada tekanan atmosfer.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada PT. Antam, Tbk. yang telah memberikan sampel bijih nikel laterit yang digunakan pada penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Dalvi AD, Bacon W, Osborne RC, “*The past and the future of nickel laterites*,” *PDAC 2004 International Convention*, Toronto, 2004.
- [2] Mc. Donald, R.G Whittington, B.I, “Atmospheric acid leaching of nickel laterites review: Part I. Sulphuric acid technologies,” *Hydrometallurgy*, vol. 91, Issues 1–4, pp. 35–55, 2008.
- [3] Mc. Donald, R.G Whittington, B.I, “Atmospheric acid leaching of nickel laterites review. Part II. Chloride and biotechnologies,” *Hydrometallurgy*, vol. 91, Issues 1–4, March 2008, 56-59, 2008.
- [4] Agacayak, T., Zedef, V, Aras, A, “*Kinetics study on leaching of nickel from Turkish lateritic ore in nitric acid solution*,” *J. Cent. South Univ.*, Vol. 23: pp. 39–43, Springer, 2016.
- [5] <http://www.directnickel.com/our-process/>
- [6] Muhammad Wildanil Fathoni dan M. Zaki Mubarak, “Studi perilaku pelindian bijih nikel limonit dari pulau halmahera dalam larutan asam nitrat,” *Metalurgi*, vol. 30 No.3, pp. 115-124, 2015.
- [7] Levenspiel, O., “Chemical reaction engineering 3rd edition,” *John Wiley & Sons.*, 1999.
- [8] Ayanda, O.S., dkk, “Comparative study of the kinetics of dissolution of laterite in some acidic media,” *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, vol. 10, No.15, pp.1457-1472, 2011.
- [9] Olanipekun, E. O., “Kinetics of leaching laterite,” *International Journal of Minerals Processing*, vol. 60, pp. 9-14, 2000.
- [10] Luo, W. Feng, Q., Ou, L., Zhang, G., Chen, Y, “Kinetics of saprolitic laterite leaching by sulphuric acid at atmospheric pressure,” *Minerals Engineering*, vol. 23, Issue 6, pp. 458–462, 2010.
- [11] Alex Salle Karurung, “Studi pendahuluan pelindian bijih limonit dalam asam klorida dan recovery nikel dari larutan hasil pelindian dengan resin penukar ion lewati TP 207,” *Tugas Akhir, Program Studi Sarjana Teknik Metalurgi, Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan, Institut Teknologi Bandung*, Bandung, 2009.
- [12] Girgin, I., Obut, A., Ucydiz, A., “Dissolution behaviour of a Turkish lateritic nickel ore,” *Minerals Engineering*, vol. 24, pp. 603–609, 2010.
- [13] Havlik, T., “Hydrometallurgy principles and application,” *Cambridge Scientific publishing Limited, first edition*, pp. 207, 2008.

INDEKS PENULIS

A

Agus Budi Prasetyo, 7
Anne Zulfia Syahrial, 51

C

Cahya Sutowo, 1
Christin Rina Ratri, 43

D

D. N. Adnyana, 19
DediPriadia, 33

E

Efendi Mabruri, 1, 51
Eka Febriyanti, 33
Endang Suwandi, 43

G

Galih Senopati, 1

M

M. Zaki Mubarak, 59, 67
Muhammad Wildanil Fathoni, 59, 67

R

R. Ibrahim Purawiardi, 43
Rini Riastutia, 33

W

Wahyu Mayangsari, 7

Y

Yulinda Lestari, 51

INDEKS KATA

A

Additive, 7
Anneal Hardening, 33, 34, 35, 36, 37, 40, 41
Asam Nitrat, 59, 60, 61, 62, 65, 66, 67

B

Baja Martensitik, 1, 4, 5
Baja permesinan AISI 4340, 20
Bijih Nikel Limonit, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 59, 60, 62, 63, 66, 67

C

CaSO₄, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 17
Cu-Zn 70/30 alloy, 33, 34

D

Deformation Band, 33, 34, 35, 37, 38, 39, 40

E

Electroless Kodeposisi, 51, 52, 56

F

Fatigue Fracture, 19, 23, 24, 26, 27, 28, 29, 30

G

Gearbox Intermediate Shaft, 19
Gearbox Poros Menengah, 19, 20

H

Intergranular Crack, 1, 2, 4, 5

K

Ketahanan Korosi, 2, 34, 51, 52, 55, 56
Kinetika, 12, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67
Kompresor Torak, 19, 20
Kristalinitas, 15, 51, 57

L

LiFePO₄, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50
Limonit, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15, 59, 60, 61, 62, 65, 66, 67, 68

Limonite Nickel Ore, 7

M

Machinery steel of AISI 4340, 19
Magnetic Separation, 7, 17
Martensitic Steel, 1, 2

N

Nikel, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 34, 51, 52, 57, 59, 60, 61, 63, 65, 66, 67, 68
Ni-P-Al₂O₃, 51, 52, 55, 56, 57

P

Paduan Cu-Zn 70/30, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40
Patah Lelah, 20
Pelapisan Material, 51
Pelindian, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68
Pemisahan Magnetik, 7, 8, 9, 10, 11, 13, 14, 15
Pita Deformasi, 33, 35, 37, 40

R

Reciprocating Compressor, 19, 20
Reducing Agent, 7, 52, 57
Reduction, 7, 17, 20, 21, 33, 34
Reduksi Selektif, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 17
Reduksi, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 44, 52
Reduktor, 7, 9, 10, 11, 13, 14, 17, 48

S

Selective Reduction, 7, 17
Sintesis, 43, 44, 45, 47, 48, 49
Skala Laboratorium, 43, 49
Stem Gate Valve, 1, 2, 3, 4, 5
Struktur Mikro, 1, 4, 5, 20, 35, 37, 51, 52, 53, 56, 57

T

Tanpa Pelapisan Karbon, 43, 44, 48, 49
Temper Embrittlement, 1, 2, 4, 5, 6
Tiga Tahap Perlakuan Panas, 43, 48, 49

W

Warm Rolling, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39

Z

Zat Aditif, 7, 9, 14

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 11 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 16 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 sub judul ditulis dengan huruf kapital pada setiap awal kata (TNR font 11 **Bold**), ditebalkan tanpa penomoran urutan sub judul, misalnya :

PENDAHULUAN (SMALL CAPS)

A. Perangkat Lunak (TNR)

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 tebal.
Contoh :
Keywords : kata kunci terdiri dari 3 sampai 5 kata atau frasa dipisahkan dengan koma
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 9 dengan spasi 1. Kata tabel ditulis tebal. Akhir keterangan tidak diberi tanda titik .

Contoh : Tabel 1. Harga kekerasan baja SS 316L

Penulisan keterangan gambar ditulis di bawah gambar, rata kiri dengan TNR 9 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 dijelaskan dalam bentuk **NARASI**

11. Penggunaan singkatan atau tanda-tanda diusahakan untu 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 menggunakan standard **IEEE** sebagai berikut :

- [1] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, and S. C. Choi, “Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO₃ at high temperature,” *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1–2, pp. 550–555, 2009.
- [2] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, and J. X. Zhang, “First principle investigation of electronic structure of CaMnO₃ thermoelectric compound oxide,” *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 542–545, 2011.
- [3] J. W. Fergus, “Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 3, pp. 525–540, 2012.
- [4] D. Prakash, R. D. Purohit, M. Syambabu, and P. K. Sinha, “Development of High Temperature Thermoelectric Materials and Fabrication of Devices,” no. 320, pp. 17–25, 2011.
- [5] P. Phaga, a. Vora-Ud, and T. Seetawan, “Invention of Low Cost Thermoelectric Generators,” *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 1050–1053, 2012.
- [6] K. R. Poepelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, “Structure determination of CaMnO₃ and CaMnO_{2.5} by X-ray and neutron methods,” *J. Solid State Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 71–79, 1982.
- [7] H. Taguchi, M. Nagao, T. Sato, and M. Shimada, “High-temperature phase transition of CaMnO_{3-δ},” *J. Solid State Chem.*, vol. 78, no. 2, pp. 312–315, 1989.



14. Ucapan terimakasih **WAJIB DICANTUMKAN** dan ditulis dengan huruf kapital TNR font 12 dan ditebalkan. Isi dari ucapan terimakasih ditulis dengan TNR 11 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
16. disebabkan oleh format atau cara penyajian.
17. Penulis bertanggung jawab penuh atas kebenaran naskahnya.
18. Setiap penerbitan tidak ada dua kali atau lebih penulis utama yang sama. Apabila ada, salah satu naskahnya penulis utama tersebut ditempatkan pada penulis kedua.

Tangerang Selatan, Juli 2015
Redaksi Majalah Metalurgi



LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN INDONESIA

PUSAT PENELITIAN METALURGI DAN MATERIAL

Kawasan PUSPIPTEK Serpong 15314, Tlp. 021-7560911 Fax. 021-7560533

TULIS JUDUL BAHASA INDONESIA
TULIS JUDUL BAHASA INGGRIS
Penulis Pertama^{a,*}, Penulis Kedua^{a, b}, Penulis Ketiga^b

^aInstitusi Penulis Pertama

Alamat Institusi, Kota, Negara Kode Pos

^bInstitusi Penulis Kedua

Alamat Institusi, Kota, Negara

Intisari

Tulis intisari disini

Kata Kunci: kata kunci terdiri dari 3 sampai 5 kata atau frasa dipisahkan dengan koma.

Abstract

Write your abstract here.

Keywords: keywords contain three to five words/phrases separated with coma.

1. PENDAHULUAN

Gaya selingkung ini dibuat sebagai panduan penulis membuat naskah. Panduan ini tersedia secara on-line di *panduan penulis*. <http://ejournalmaterialmetalurgi.com/index.php/metalurgi/about/submissions#authorGuidelines>. Penulis diperbolehkan untuk memodifikasi panduan ini untuk tujuan penyerahan naskah.

2. TATA KELOLA NASKAH

Penulis yang berminat menyumbangkan hasil karyanya untuk dimuat di dalam majalah Metalurgi, diharuskan mengirim naskah asli dalam bentuk final dalam bentuk (*doc, docx*), disertai dengan pernyataan bahwa naskah tersebut belum pernah diterbitkan atau sedang menunggu penerbitannya dalam media tertulis manapun. Naskah ditulis dalam bahasa Indonesia atau bahasa inggris dan diserahkan melalui online. Penulis diharuskan untuk log-in untuk dapat menyerahkan naskah. Registrasi online tidak dipungut biaya.

A. Perangkat Lunak Word

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. Naskah terdiri dari tidak lebih dari 2.000 kata dan naskah tidak lebih dari 10 halaman termasuk

gambar dan tabel. Naskah ditulis dengan menggunakan perangkat lunak Microsoft Office (.doc/docx) atau Open Office (.odt). Naskah disiapkan dengan menggunakan dokumen A4 (21cm x 29.7 cm) menggunakan 2.5 cm untuk batas dalam dan 2 cm untuk batas atas, bawah dan luar. Tidak perlu untuk membuat nomor, karena akan diatur kembali dalam proses pra cetak.

B. Format Penulisan

Judul dan intisari ditulis dalam satu kolom sedangkan tulisan utama ditulis dengan menggunakan 2 kolom. Judul tidak lebih dari 15 kata, *Title case, small caps, centerd, bold*, tipe *Times new Roman*, font ukuran 16 dan spasi tunggal.

Abstrak ditulis sebanyak dengan menggunakan font 10 TNR, Spasi tunggal, tidak lebih dari 300 kata. Kata kunci dibuat *justified*, 10 TNR, spasi tunggal. Tulisan utama ditulis dengan menggunakan 1 kolom, baris pertama indent 5 mm. Teks utama dibuat dalam 2 kolom dengan margin dalam 1 cm, *justified*, 11 TNR, dan spasi tunggal.

C. Heading Section

Heading section dibuat 4 tingkatan. Level 5 tidak diperkenankan.

1. Kepala Seksi 1

Heading level 1 ditulis dalam *title case, small caps, left aligned, bold, 14 TNR, single spaced, and Roman numbered* diakhiri oleh titik.

2. Heading Level 2

Heading 2 ditulis dalam *title case, left aligned, bold, 11 TNR, single spaced, Capital numbered* diakhiri oleh titik.

3. Heading Level 3

Heading 3: ditulis dalam *title case, left aligned, italic, 11 TNR, single spaced, numbered by number* diikuti oleh titik.

1. Heading level 4

Heading 4 tidak direkomendasikan, bila diperlukan format sebagai berikut: *sentence case, left indent 5 mm, hanging indent 5 mm, italic, 11 TNR, single spaced, numbered* dengan titik.

2. Heading Level 5

Level 5 tidak diperkenankan.

3. STRUKTUR PENULISAN

Naskah harus dimulai dengan judul, abstrak, kata kunci, dan teks utama terdiri atas, Pendahuluan, Prosedur Percobaan, Hasil dan Pembahasan, dan Kesimpulan; dan diikuti oleh Ucapan Terima Kasih dan Daftar Pustaka. Dalam bahasa Inggris teks terdiri atas: *Introduction, Method/Material, Result and Discussion, and Conclusion; followed by acknowledgement and References.*

D. Judul

Judul naskah harus padat dan informatif. Hindari singkatan dan formula jika memungkinkan. Judul dapat mengungkapkan kebenaran ilmiah dengan bahasa ilmiah yang logis atau memiliki landasan berpikir yang masuk akal dan betul. Nama penulis tidak perlu untuk mengikutsertakan jabatan.

E. Intisari

Abstrak ditulis dengan menggunakan font 10 TNR, Spasi tunggal, tidak lebih dari 300 kata. Intisari dibuat padat, *factual*, dan harus menggambarkan secara umum isi dari naskah. Hindari daftar pustaka dalam pembuatan intisari. Terkadang intisari ditampilkan tersendiri oleh karena itu harus dapat berdiri sendiri. Hindari singkatan yang tidak umum, akan tetapi jika diperlukan maka singkatan tersebut harus didefinisikan terlebih dahulu.

F. Kata Kunci

Kata kunci harus menghindari kata umum dan makna jamak dapat disandingkan dengan singkatan: hanya singkatan yang sudah umum

dan diterima yang dapat ditampilkan. Kata kunci digunakan dalam proses indeks.

G. Pendahuluan

Memberikan pernyataan mengenai tujuan dari aktivitas/pekerjaan dan memberikan latar belakang yang relevan dengan aktivitas/pekerjaan yang dinyatakan dalam naskah. Pendahuluan menjelaskan bagaimana penulis menyelesaikan masalah dan menjelaskan secara jelas tujuan dari kajian yang dilakukan. Pendahuluan harus diawali dengan satu gejala/topik/bidang/subjek yang menjadi perhatian. Pendahuluan juga harus menyatakan pentingnya penelitian disertai informasi awal sebagai pendukung.

H. Prosedur Percobaan

Penggunaan metode ilmiah sesuai dengan jenis penelitian (*eksploratif, deskriptif, korelasional, dan eksplanatori*) yang dilaksanakan dan dijelaskan secara argumentatif. Penggunaan metode penelitian kualitatif, konsep, model, informan, proses iterasi, teknik sintesis *pla data* yang digunakan bersifat informatif secara ilmiah.

I. Hasil dan Diskusi

Hasil berupa data primer temuan (*bentuk kata dan angka*) disajikan secara sistematis dan informatif (*tabel, gambar, dan narasi*) serta dapat dipertanggungjawabkan dan absah. Hasil ditafsirkan, dibandingkan, dikontraskan dengan hasil lain yang sejenis, atau kontribusi penulis terlihat secara nyata.

J. Kesimpulan

Keterbatasan temuan/kesimpulan dinyatakan dengan lugas. Kesimpulan telah menjawab pernyataan penelitian. Terdapat pernyataan bahwa kesimpulan penelitian bersifat final atau sementara.

K. Ucapan Terima Kasih

Apabila penelitian/pengkajian/tinjauan ilmiah didanai oleh sponsor, maka pihak sponsor harus mengizinkan publikasi ilmiah serta telah diberikan pengakuan.

4. PERSIAPAN NASKAH

L. Gambar

Gambar sebisa mungkin dalam format *grayscale* dan jika disajikan dalam warna, harus dapat dibaca ketika dicetak dalam *grayscale*. Penyajian gambar dalam warna harus

merupakan gambar dengan kualitas minimum 300 dpi dengan tipe warna RGB.

Caption dalam bentuk nomor (numbered) dengan ukuran huruf 9 TNR dan spasi tunggal. Judul gambar menggambarkan secara jelas gambar yang diberikan.

Usahakan teks didalam gambar seminimum mungkin akan tetapi jelaskan semua simbol dan singkatan yang digunakan dalam teks atau catatan tersendiri. Semua huruf dan simbol harus dapat dibaca dengan jelas dan mempunyai ukuran proporsional. Ukuran normal huruf atau simbol dalam gambar normal 7 pt dan tidak lebih kecil dai 6 pt. Gambar harus dijelaskan dengan jelas dalam paragraf berikutnya.

Untuk tujuan editing, gambar dengan kualitas tinggi sangat diperlukan (>300 dpi). Usahakan dalam pembahasan gambar tidak memberikan pernyataan “gambar diatas” atau “gambar dibawah” hal ini dikarenakan dalam proses editing tata letak akan diatur kemudian.

Tabel 1. Table Caption

Parameter	Unit
Massa, m_s	1 (kg)
Reducer, c	1,81(Ns/m) ^a
Stiffness, k_s	22.739,57(N/m) ^b

^afootnote^bfootnote

N. Rumus, Persamaan Matematika dan Reaksi Kimia

Persamaan matematika, rumus, dan reaksi kimia harus dapat ditulis dengan jelas, dibuat urut dengan nomor, diikuti oleh informasi yang diperlukan dan menjelaskan persamaan, rumus, atau reaksi kimia tersebut. Persamaan matematika, rumus dan reaksi kimia disajikan terpisah dari teks.

$$f(x) = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \left(a_n + b_n \sin \frac{n\pi x}{L} \right) \quad (1)$$

dimana $f(x)$ merupakan notasi penjelasan, a_0 merupakan notasi penjelasan, dan seterusnya.

O. Pembuatan Daftar Pustaka

Pembuatan referensi direkomendasikan menggunakan software pengelolaan daftar pustaka seperti Endnote atau Mendelay dalam bentuk IEEE style. Daftar pustaka disajikan diakhir naskah dan diberikan penomoran sesuai dengan urutan kemunculan dalam teks. Penulis harus memastikan setiap daftar pustaka yang erdapat pada daftar pustaka dan teks muncul. Nama penulis dapat diacu dengan memastikan bahwa tetap dicantumkan dalam daftar pustaka. Wikipedia, personal blog, atau laman non ilmiah

Diharapkan tidak membuat kotak pada gambar dikecualikan untuk grafik.

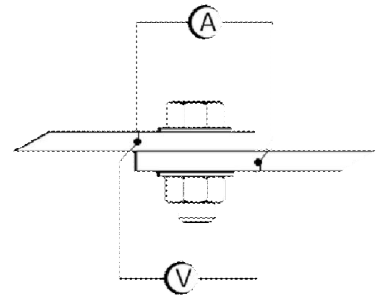


Figure 1. Figure caption

M. Tabel

Nomor tabel disajikan berurutan sesuai dengan urutan penampilan di teks. Hindari garis batas samping. Letakan catatan kaki dibawah setelah tabel dibuat. Pastikan bahwa tabel dan data yang disajikan tidak merupakan duplikasi dari hasil yang telah disajikan pada artikel lain.

tidak diijinkan untuk ditampilkan dalam naskah. Daftar pustaka utama harus 80% daru terbitan 5 tahun kebelakang. Dengan mengutamakan keterbaruan.

Ada dua macam tipe daftar pustaka yaitu elektronik dan non elektronik. Beberapa contoh format tepat untuk beberapa jenis daftar pustaka:

- *Buku*: Penulis, *Judul*, edisi, editor, Kota, negara: Penerbit, tahun, halaman. [1]
- *Bagian buku*: Penulis, “Judul”, dalam *Buku*, edisi, editor, Kota, Negara: Penerbit, tahun, Halaman. [2]
- *Terbitan berkala*: Penulis, “Judul”, *Journal, volume (issue)*, pages, month, year. [3], [4], [5]
- *Prosiding*: Penulis, “Judul”, dalam *Proceeding*, tahun, halaman. [6]
- *Tulisan yang tidak diterbitkan*: Penulis, “Judul”, disajikan dalam Judul seminar/, Kota, Negara, Tahun. [7]
- *Paten atau standar*: Pengarang, “Judul”, nomor paten, bulan/hari, tahun. [8]
- *Laporan Teknis*: Pengarang, “Judul”, Perusahaan, Kota, negara, Laporan Teknis, Bulan, tahun. [9]

Tiga jenis informasi yang dibutuhkan untuk melengkapi daftar pustaka

Three pieces of information are required to complete each reference from electronics sources: 1) protocol or service; 2) location where the item is to be found; and 3) item to be retrieved. Sample of correct formats for electronics source references are as follows:

- *Book*: Author. (year, month day). *Title*. (edition) [Type of medium]. *volume (issue)*. Available: site/path/file. [10]
- *Periodical*: Author. (year, month). *Title*. *Journal*. [Type of medium]. *volume (issue)*, pages. Available: site/path/file. [11]
- *Papers presented at conferences*: Author. (year, month). *Title*. Presented at Conference title. [Type of Medium]. Available: site/path/file. [12]
- *Reports and handbooks*: Author. (year, month). *Title*. Company. City, State or Country. [Type of Medium]. Available: site/path/file. [13]

P. Header, Footer, and Hyperlink

Catatan kaki dan dan nomor akan dihilangkan. Semua hypertext links dan section

REFERENCES (STANDARD IEEE)

- [1] J. W. Park, D. H. Kwak, S. H. Yoon, and S. C. Choi, "Thermoelectric properties of Bi, Nb co-substituted CaMnO₃ at high temperature," *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1–2, pp. 550–555, 2009.
- [2] F. P. Zhang, Q. M. Lu, X. Zhang, and J. X. Zhang, "First principle investigation of electronic structure of CaMnO₃ thermoelectric compound oxide," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, no. 2, pp. 542–545, 2011.
- [3] J. W. Fergus, "Oxide materials for high temperature thermoelectric energy conversion," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 3, pp. 525–540, 2012.
- [4] D. Prakash, R. D. Purohit, M. Syambabu, and P. K. Sinha, "Development of High Temperature Thermoelectric Materials and Fabrication of Devices," no. 320, pp. 17–25, 2011.
- [5] P. Phaga, a. Vora-Ud, and T. Seetawan, "Invention of Low Cost Thermoelectric Generators," *Procedia Eng.*, vol. 32, pp. 1050–1053, 2012.
- [6] K. R. Poepelmeier, M. E. Leonowicz, J. C. Scanlon, J. M. Longo, and W. B. Yelon, "Structure determination of CaMnO₃ and CaMnO_{2.5} by X-ray and

bookmarks akan dihilangkan. Jika akan mengacu pada alamat internet maka alamat tersebut harus di tulis lengkap.

5. KESIMPULAN

Panduan penulis ini merupakan versi pertama dari template penulisan untuk penyerahan naskah dalam jurnal Metalurgi. Penulis tidak perlu untuk merubah format dan style tata letak naskah yang telah ditetapkan. Untuk lebih lanjut penulis dapat melihat laman jurnal metalurgi di www.ejurnalmaterialmetalurgi.com atau dapat menghubungi sekretariat di majalah.metalurgi@mail.lipi.go.id

UCAPAN TERIMA KASIH

Panduan untuk daftar pustaka merupakan modifikasi dari Internasional Standards Organization (ISO) documentation system and American Psychological Association (APA) style dan IEEE transaction, Jurnal. Template ini juga mengacu pada panduan yang dibuat oleh Journal MEV.

- neutron methods," *J. Solid State Chem.*, vol. 45, no. 1, pp. 71–79, 1982.
- [7] H. Taguchi, M. Nagao, T. Sato, and M. Shimada, "High-temperature phase transition of CaMnO_{3-δ}," *J. Solid State Chem.*, vol. 78, no. 2, pp. 312–315, 1989.
- [8] N. Pandey, "Studies on dielectric behaviour of an oxygen ion conducting ceramic - CaMnO₃," *Indian J. Eng. Mater. Sci.*, vol. 15, no. April, pp. 191–195, 2008.
- [9] H. . and J. M. L. Horowitz, "PHASE RELATIONS IN THE Ca-Mn-O SYSTEM," *Mat. Res. Bull*, vol. 13, pp. 1359–1369, 1978.
- [11] W. R. R. and a. M. B. Brezny, "ACTIVITY-COMPOSITION RELATIONS IN CaO-MnO SOLID SOLUTIONS AT 1 100- 1300°C," *Mat. Res. Bull*, vol. 5, no. 68, pp. 481–488, 1970.
- [12] Suharno, A. Purwanto, A. Fajar, B. Kurniawan, H. Mugihardjo, and W. A. Adi, "PENENTUAN STRUKTUR MAGNETIK CaMnO₃ DENGAN DIFRAKSI NEUTRON," *J. Sains Mater. Indones.*, pp. 202–205, 2006.

- [13] I. Halikia, L. Zoumpoulakis, E. Christodoulou, and D. Prattis, "Kinetic study of the thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis," vol. 1, no. 2, pp. 89–102, 2001.
- [14] L. Biernacki and S. Pokrzywnicki, "The thermal decomposition of manganese carbonate Thermogravimetry and exoemission of electrons," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 55, pp. 227–232, 1999.
- [15] K. Qian, Z. Qian, Q. Hua, Z. Jiang, and W. Huang, "Author's personal copy Structure – activity relationship of CuO / MnO₂ catalysts in CO oxidation."

↑Jika memungkinkan kolom dibuat sama ↑