



P-ISSN 0126-3188

E-ISSN 2443-3926

METALURGI

MAJALAH ILMU DAN TEKNOLOGI

VOLUME 35 Nomor 1, APRIL 2020

AKREDITASI JURNAL ILMIAH NO.3/E/KPT/2019

Analisis Sulfur Berstruktur Kristal Trigonal pada Endapan Bijih
Tipe *Kuroko* dengan Metode Lutts

*Uranium Removal from Tin Smelter Slag by Bisulfate Fusion
and Acidic Leaching*

Lapisan *Flame Sprayed* SS430-Al pada Baja Karbon:
Struktur dan Ketahanan Oksidasi Temperatur Tinggi

Karakteristik Fisik dan Konduktivitas Spesifik Batas Butir dari
Elektrolit Padat Gadolinium Ceria (GC) untuk Aplikasi
Sel Bahan Bakar Oksida Padat Suhu Menengah

*Cavitation-Erosion Study in Elbow Tubes of
a Low-Pressure Evaporator Outlet Header*

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia



METALURGI

VOLUME 35 NOMOR 1, APRIL 2020

P-ISSN 0126-3188
E-ISSN 2443-3926

AKREDITASI : SK No. 3/E/KPT/2019

Penanggung Jawab :

Kapuslit Metalurgi dan Material – LIPI

Ketua Dewan Redaksi :

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

Dewan Editor :

Prof. Dr. Ir. F. Firdiyono (P2MM – LIPI)

Dr. Ir. Rudi Subagja (P2MM - LIPI)

Prof. Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono,
M.Phil. Eng (Teknik Metalurgi dan Material,
Universitas Indonesia)

Prof. Dr. mont. Mohammad Zaki Mubarak,
S.T, M.T (Teknik Metalurgi, Institut
Teknologi Bandung)

Dr. I Nyoman Jujur, M.Eng (BPPT-Ristek
BRIN)

Mitra Bestari :

Dr. Anawati, M.Sc (Fakultas MIPA,
Universitas Indonesia)

Dr. Yuliati Herbani, M.Sc (Pusat Penelitian
Fisika - LIPI)

Dr. Asep Ridwan S. (Teknik Mesin, Institut
Teknologi Bandung)

Nofrijon Sofyan, Ph. D (Teknik Metalurgi dan
Material, Universitas Indonesia, Universitas
Indonesia)

Dr. Deni Shidqi Khaerudini (Pusat Penelitian
Fisika-LIPI)

Prof. Dr. Timotius Pasang (Auckland
University of Technology, New Zealand)

Dr. Witha Berlian Kesuma Putri S.Si, M.Si
(Pusat Penelitian Fisika – LIPI)

Redaksi :

Lia Andriyah, M.Si

Tri Arini, M.T

Nadia Natasha, M.T

Disain Grafis :

Arif Nurhakim, M.A

Website :

Daniel Panghuhutan, M.Si

Adi Noer Syahid, A.Md

Galih Senopati, M.T

Sekretariat dan Penerbit :

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material –
LIPI Ged. 470, Kawasan Puspipstek Serpong,
Tangerang Selatan, 15314

Telp: (021) 7560911

E-mail:

ejurnal.material.metalurgi@gmail.com

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

Pengantar Redaksi.....iii

Abstrak.....v

**Analisis Sulfur Berstruktur Kristal Trigonal
pada Endapan Bijih Tipe *Kuroko* dengan
Metoda Lutts**

Ibrahim Purawiardi.....1-12

***Uranium Removal from Tin Smelter Slag by
Bisulfate Fusion and Acidic Leaching***

Erik Prasetyo, dkk.....13-18

**Lapisan *Flame Sprayed* SS-430 Al pada Baja
Karbon : Struktur dan Ketahanan Oksidasi
Temperatur Tinggi**

Muhammad Rizki Hifdzia Fahmi, dkk19-26

**Karakteristik Fisik dan Konduktivitas Spesifik
Batas Butir dari Elektrolit Padat Gadolinium
Ceria (GC) untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar
Padat Temperatur Menengah**

Agung Nugroho, dkk.....27-32

***Cavitation-Erosion Study in Elbow Tubes of a
Low-Pressure Evaporator Outlet Header***

Dewa Nyoman Adnyana.....33-42

Indeks

PENGANTAR REDAKSI

Puji syukur Majalah Metalurgi Volume 35 Nomor 1, April 2020 kali ini dapat menampilkan 5 buah karya tulis ilmiah.

Tulisan pertama disampaikan oleh Ibrahim Purawardi mengenai Analisis Sulfur Berstruktur Kristal Trigonal pada Endapan Bijih Tipe *Kuroko* dengan Metoda Lutts. Tulisan kedua dengan tema *Uranium Removal from Tin Smelter Slag by Bisulfate Fusion and Acidic Leaching* hasil kegiatan ilmiah yang ditulis oleh Erik Prasetyo dan kawan-kawan. Tulisan selanjutnya yang ditulis oleh Muhammad Rizki Hifdzia Fahmi dan kawan-kawan dengan tema Lapisan *Flame Sprayed SS-430 Al* pada Baja Karbon : Struktur dan Ketahanan Oksidasi Temperatur Tinggi. Untuk tulisan keempat dengan penulis Agung Nugroho dan Syoni Soepriyanto menampilkan topik Karakteristik Fisik dan Konduktivitas Spesifik Batas Butir dari Elektrolit Padat Gadolinium Ceria (GC) untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar Padat Temperatur Menengah. Tulisan kelima oleh Dewa Nyoman Adnyana menyampaikan tema *Cavitation-Erosion Study in Elbow Tubes of a Low-Pressure Evaporator Outlet Header*.

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

REDAKSI

UDC (OXDCF) 622.7

Ibrahim Purawardi (Pusat Penelitian Metalurgi dan Material – LIPI)

Analisis Sulfur Berstruktur Kristal Trigonal pada Endapan Bijih Tipe *Kuroko* dengan Metode Lutts

Metalurgi, Vol. 35 No. 1 April 2020

Endapan bijih tipe *kuroko* dikenal memiliki potensi kandungan mineral-mineral sulfida seperti *pyrite*, *chalcopyrite*, *galena*, *sphalerite*, *bornite*, golongan *tennantite-tetrahedrite* dan lain sebagainya. Dengan melimpahnya komposisi mineral sulfida pada endapan bijih ini, tentunya menyebabkan melimpahnya kandungan unsur sulfur. Oleh sebab itu, deteksi awal kandungan sulfur diperlukan untuk melihat adanya potensi kandungan mineral sulfida pada endapan bijih ini. Pendeteksian kandungan sulfur ini diperlukan sebagai indikator awal adanya kandungan mineral-mineral sulfida yang lain pada endapan bijih tipe *kuroko*. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mendeteksinya adalah dengan teknik analisis difraksi sinar-x (XRD). Studi ini dilakukan untuk mencontohkan bagaimana cara mendeteksi kelebihan sulfur yang merupakan indikator awal melimpahnya kandungan mineral sulfida pada endapan bijih ini. Deteksi dilakukan dengan cara menginvestigasi adanya struktur trigonal yang merupakan karakteristik dari fasa sulfur menggunakan teknik analisis XRD (*x-ray diffraction*) yang tepat. Teknik analisis XRD yang dilakukan sendiri adalah dengan menggunakan metode analisis Lutts. Metode analisis Lutts ini dapat mendeteksi struktur trigonal dari parameter kisinya berdasarkan pendekatan nilai rasio c^2/a^2 . Sementara itu, sampel endapan bijih tipe *kuroko* yang kaya akan mineral sulfida digunakan sebagai contoh kasus pada studi ini. Hasil analisis menunjukkan adanya dua *unit-cell* struktur trigonal dengan karakteristik fasa sulfur dengan bidang-bidang (300), (42 $\bar{1}$), (600) dan (61 $\bar{1}$) untuk *unit-cell* pertama, serta (220), (23 $\bar{1}$) dan (262) untuk *unit-cell* yang kedua. Hasil studi ini menunjukkan bahwa metode analisis Lutts terbukti dapat digunakan untuk mendeteksi adanya struktur trigonal fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko*.

Kata Kunci: Mineral kuroko, sulfur, trigonal, lutts

Trigonal Crystal Structure Analysis of Sulfur on Kuroko-type Ore Deposit using Lutts' Analytical Method

Kuroko is the type of ore deposits. This ore content of potential sulfide minerals such as pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, bornite, tennantite-tetrahedrite series, etc. The abundance of sulfide minerals on its deposit causes of sulfur content. Therefore, early detection of sulfur content is needed to see the potency of sulfide minerals on it. The purpose of exposure is an initial indicator of the presence of other sulfide minerals on the Kuroko-type ore deposit. An x-ray diffraction (XRD) analytical technique is one of some way to detect it. This study was conducted to exemplify how to detect excess sulfur, which is an early indicator of the abundance of sulfide minerals content on its deposit. Detection was done by investigating the presence of trigonal structures, which are characteristic of the sulfur phase using the right XRD analytical technique. Lutts' analytical method was used for this study. This analytical method can detect trigonal structure from its lattice parameters, which calculated by predicting the square ratio of c^2/a^2 . Meanwhile, a sulfide mineral-rich, the Kuroko-type ore deposit, was used as a case study sample for this study. The result shows the presence of two trigonal structure unit-cells of sulfur phase characteristics with (300), (42 $\bar{1}$), (600), and (61 $\bar{1}$) planes of first unit-cell and also (220), (23 $\bar{1}$) and (262) planes of second unit-cell. The result of this study indicates that Lutts' analytical method is proven to be used for detecting the presence of a trigonal sulfur phase on the Kuroko-type ore deposits.

Keywords: Kuroko-type ore deposits, sulphur, trigonal, lutts

UDC (OXDCF) 622.3

Erik Prasetyo^a, Sonia Saraswati Meiliastri^b, Kurnia Trinopiawan^c, Yayat Iman Supriyatna^a, Fathan Bahfie^a, Giyatmi Giyatmi^b (^a Research Unit for Mineral Technology, Indonesia Institute of Sciences, ^bSekolah Tinggi Teknologi Nuklir - Badan Tenaga Nuklir Nasional, ^cCenter for Nuclear Minerals Technology, National Nuclear Energy Agency of Indonesia)

Perolehan Uranium dari Terak Hasil Peleburan Timah Menggunakan Metode Fusi Bisulfat dan Pelindian Asam

Metalurgi, Vol. 35 No. 1 April 2020

Slag sebagai produk samping peleburan timah masih mengandung unsur-unsur berharga seperti Ti, Nb, Ta, Zr, Hf dan logam tanah jarang, yang memberikan prospek untuk pengolahan lebih lanjut. Perlu diperhatikan bahwa *slag* timah juga mengandung unsur-unsur radioaktif seperti Th dan U, proses dekontaminasi diwajibkan untuk mengurangi kandungan kedua unsur ini, sebelum *slag* tersebut diolah. Pendekatan yang umum dilakukan untuk mengurangi kandungan U dalam *slag* seperti pelindian asam dinilai kurang efektif dikarenakan asosiasi U dengan fasa refraktori dalam slag. Untuk mendekomposisi fasa refraktori, teknik fusi sangat dipertimbangkan, sehingga dalam proses pelindian selanjutnya U dapat diperoleh menggunakan agen pelindi dengan konsentrasi asam yang rendah. Dalam penelitian ini, kalium hidrogen sulfat (KHSO₄) dan asam sulfat digunakan sebagai agen fusi dan agen pelindi. Parameter yang dipelajari yaitu rasio molar antara agen fusi dan fasa refraktori dalam slag, temperatur fusi, waktu fusi, konsentrasi asam sulfat dalam agen pelindi, dan rasio fasa cair-padat dalam tahap pelindian. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum dalam perolehan U: temperatur fusi 400 °C, waktu fusi 2 jam, molar ratio 5, konsentrasi asam sulfat 2 M dan rasio fasa cair-padat 15 ml/gr. Perolehan U maksimal adalah 85,6%, sangat jauh dibandingkan dengan perolehan tanpa fusi (0,1%).

Kata Kunci: Slag timah, uranium, dekontaminasi, kalium hidrogen sulfat, fusi, pelindian

Uranium Removal from Tin Smelter Slag by Bisulfate Fusion and Acidic Leaching

Slag as a secondary product (waste) of tin smelter still contains not only valuable elements e.g., Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, and rare earth elements, but also radioactive such as Th and U, which are accumulated in the slag phase during the smelting. Due to valuable element content, the slag becomes major of interest in mineral processing industries, hence the slag needs to be decontaminated before it could be processed further. The common approach to reducing U content from the slag using the leaching process is considered ineffective due to the association of U with refractory elements e.g., Si and Ti in the slag. By using a fusing agent to break down the refractory phases, the fusion approach is required in order to release U so that they could be leached out using mild lixiviant. In this research, potassium hydrogen sulfate (KHSO₄) and sulfuric acid were used as A fusing agent and lixiviant, respectively. The parameters studied include the molar ratio between fusing agent and refractory elements in slag, fusion temperature, fusion time, sulfuric acid concentration in lixiviant, and pulp density during the leaching stage. The studies so far demonstrated that optimum condition in U removal occurred at fusion temperature 400 °C, fusion time 2 hours, the molar ratio of potassium hydrogen sulfate to tin slag 5, sulfuric acid concentration 2 M and pulp density 15 ml/gr. The maximum recovery of U was 85.6%, which was significant compared to the results using direct leaching without fusion (0.1%).

Keywords: tin slag, uranium, decontamination, potassium hidrogen sulfate, fusion, leaching

UDC (OXDCF) 553.2

Muhammad Rizki Hifdzia Fahmi^a, Bambang Hermanto^b, Sutrisno^a, Toto Sudiro^b (^aProgram Studi Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta, ^bPusat Penelitian Fisika-LIPI)

Lapisan *Flame Sprayed* SS430-Al pada Baja Karbon : Struktur dan Ketahanan Oksidasi Temperatur Tinggi

Metalurgi, Vol. 35 No. 1 April 2020

Pada penelitian ini, telah dilakukan proses pelapisan serbuk SS430 murni dan SS430-10Al pada substrat baja karbon rendah dengan teknik *flame spray* guna meningkatkan ketahanan material terhadap oksidasi pada temperatur tinggi. Untuk menganalisa ketahanan oksidasi dari lapisan tersebut, material diuji oksidasi pada temperatur 550°C selama 10 siklus dengan material pembanding baja karbon tanpa pelapisan. Struktur lapisan yang terbentuk pada permukaan sebelum dan sesudah uji oksidasi dianalisa dengan menggunakan XRD (*x-ray diffractometer*) dan SEM-EDX (*scanning electron microscope-energy dispersive x-ray spectroscopy*). Analisis XRD lapisan hasil *flame spray* sebelum uji oksidasi menunjukkan bahwa lapisan SS430 murni tersusun atas fasa (Fe-Cr) dan lapisan SS430-10 Al terdiri atas fasa (Fe-Cr) dan Al. Hasil analisis mikrostruktur pada lapisan hasil *flame spray* menunjukkan bahwa dengan penambahan aluminium, lapisan yang terbentuk lebih tebal dan mengikat dengan tingkat porositas yang lebih rendah. Namun, evaluasi oksidasi menunjukkan bahwa lapisan SS430 murni memiliki ketahanan terhadap oksidasi yang lebih baik dibandingkan dengan lapisan SS430-10Al dan substrat tanpa pelapisan.

Kata Kunci: Flame spray, SS430, aluminium, baja karbon, oksidasi

Flame Sprayed SS430-Al Coatings on Carbon Steel : Structure and High Temperature Oxidation Resistance

In this study, the coating process of pure SS430 and SS430-10Al powders on a low carbon steel substrate was carried out using a flame spray technique to increase its resistance against oxidation at high temperatures. The material was oxidized at 550 °C for 10 cycles to investigate the oxidation resistance. As for the comparison, the carbon steel was oxidized without coating. The structure before and after layer was analyzed using XRD (x-ray diffraction) and SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy). XRD analysis of the coating before oxidation shows that the pure SS430 layer is composed of (Fe-Cr) phase, and the SS430-10 Al layer consists of (Fe-Cr) and Al phases. The microstructure observed with the addition of aluminum leads to a thicker coating layer with lower porosity and excellent bonding adhesion to the substrate. However, the pure SS430 coating has better oxidation resistance when compared to the SS430-10Al coating and the substrate without layer.

Keywords: Flame spray, SS430, aluminum, carbon steel, oxidation

UDC (OXDCF) 520

Agung Nugroho dan Syoni Soepriyanto (Institut Teknologi Bandung)

Karakteristik Fisik dan Konduktivitas Spesifik Batas Butir dari Elektrolit Padat Gadolinium Ceria (GC) untuk Aplikasi Sel Bahan Bakar Oksida Padat Suhu Menengah

Metalurgi, Vol. 35 No. 1 April 2020

Pada penelitian ini, serbuk elektrolit padat dengan komposisi $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}Nd_xO_{1,9}$ dibuat dengan variasi $x = 0; 0,025; 0,05; \text{ dan } 0,075$. Serangkaian percobaan dilakukan untuk menghasilkan elektrolit padat dengan ukuran butir mencapai skala nanometer (nm). Percobaan-percobaan ini diawali dengan preparasi serbuk elektrolit menggunakan metode *sol-gel* dengan prekursor berupa nitrat tanah jarang. Material untuk pengujian dibuat dalam bentuk pelet dengan dimensi 1 cm dengan cara kompaksi dengan gaya 40 kN untuk menghasilkan pelet basah. Selanjutnya, proses *sintering* dilakukan terhadap pelet basah dengan variasi suhu yaitu 1200, 1300 dan 1400 °C dengan waktu penahanan selama 5 jam. Perubahan dimensi dari pelet sebelum dan sesudah *sintering* diukur untuk menentukan nilai densitas relatif dari setiap pelet. Pengujian EIS (*electronic impedance spectroscopy*) dilakukan pada rentang temperatur 350-600 °C pada selang pengukuran 50 °C dan frekuensi 2 MHz-20 Hz. Data-data impedansi kemudian dimodelkan dan dilakukan simulasi *fitting* dengan bantuan paket program *Zview*. Beberapa pelet elektrolit hasil *sintering* pun dianalisis dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*) dan SEM (*scanning electron microscopy*) untuk mendapatkan karakteristik fisik dari elektrolit padat hasil *sintering*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode *sol-gel* telah berhasil membuat elektrolit padat dengan ukuran butir rata-rata sebesar ± 500 nm. Struktur kristal yang dihasilkan dari pelet hasil proses *sintering* berupa *cubic fluorite*. Terakhir, dalam tulisan ini juga dibahas mengenai hubungan struktur mikro hasil sintesis dengan konduktivitas ionik batas butir dari 2 struktur mikro yang berbeda.

Kata Kunci: Gadolinium ceria (GC), elektrolit padatan, sel bahan bakar oksida padat

Physical Characteristics and Grain Boundary Specific Conductivity of Gadolinium Ceria Based Electrolytes for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Applications

*In this study, solid electrolyte powder with a composition of $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}Nd_xO_{1,9}$ was made with variations of $x = 0; 0,025; 0,05; \text{ and } 0,075$. A series of experiments were carried out to produce solid electrolytes with grain sizes reaching a nanometer scale (nm). These experiments began with electrolyte powder preparation using the *sol-gel* method with a precursor in rare earth nitrate. The test samples were made in pellets with dimensions of 1 cm by composting with a force of 40 kN to produce wet pellets. Furthermore, the sintering process is carried out on wet pellets with temperature variations of 1200, 1300, and 1400 °C with a holding time of 5 hours. Changes in dimensions of pellets before and after sintering are measured to determine the value of the relative density of each sample. EIS (electrochemical impedance spectroscopy) testing using an impedance analyzer is carried out in a temperature range of 350-600 °C at a measurement interval of 50 °C and a frequency of 2 MHz-20 Hz. Impedance data is then modeled by fitting simulations methods by using the *Z-view* program package. Some electrolytic pellets synthesized were analyzed using XRD (*x-ray diffractometer*) and SEM (*scanning electron microscopy*) to obtain the physical characteristics of the solid electrolyte. The results showed that the *sol-gel* method had succeeded in making solid electrolytes with an average grain size of ± 500 nm. The crystal structure produced from pellets resulting from the sintering process is *cubic fluorite*. In the end, this paper will also discuss the relationship between the microstructure of the synthesis results with the boundary ionic conductivity of 2 different microstructures.*

Keywords: Gadolinium ceria (GC), solid electrolyte, solid oxide fuel cell

UDC (OXDCF) 627.5

Dewa Nyoman Adnyana (Department of Mechanical Engineering, Faculty of Industrial Technology)

Studi Erosi-Kavitasi pada *Elbow Tubes* sebuah *LP Evaporator Outlet Header*

Metalurgi, Vol. 35 No. 1 April 2020

Makalah ini menyajikan hasil studi erosi-kavitasi yang terjadi pada *elbow tubes* yang tersambung dengan *low-pressure evaporator outlet header* pada sebuah unit *HRSG (heat-recovery steam generator)*. Di dalam *elbow tubes* mengalir fluida kerja berupa air panas dengan tekanan 10 bar dan temperatur 160 °C. *Elbow tubes* terbuat dari baja karbon rendah, memiliki diameter luar 31,8 mm dan tebal dinding 2,6 mm. Sebelum masuk ke dalam *elbow tubes*, fluida kerja mengalami pemanasan di dalam panel *evaporator tubes* menggunakan gas panas hasil pembakaran yang berasal dari sebuah unit *gas turbine power plant*. Dalam studi ini ada 4 (empat) buah *elbow tubes* paska-operasi yang digunakan, yaitu *elbow tube* dengan sudut penyambungan 90°, 75°, 60° dan 45°. Jenis pengujian yang dilakukan meliputi uji makroskopik, analisa komposisi kimia, uji metalografi, uji keras dan analisis EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Hasil studi yang diperoleh menunjukkan bahwa *elbow tubes* mengalami proses penipisan pada dinding bagian dalam sisi kurvatur luar dengan tekstur atau penampakan permukaan yang kasar dan bergelombang. Jenis kegagalan yang terjadi ini dikenal sebagai erosi-kavitasi. Tingkat kegagalan erosi-kavitasi yang terjadi sangat dipengaruhi oleh sudut penyambungan *elbow tube* dengan *low pressure evaporator outlet header*. Semakin besar sudut penyambungan atau semakin kecil radius belokan *elbow tube*, maka semakin tinggi laju erosi-kavitasi yang terjadi. Tingginya laju erosi-kavitasi yang dialami oleh keempat *elbow tubes* kemungkinan juga disebabkan oleh tingginya tingkat turbulensi aliran fluida kerja yang terjadi di dalam *elbow tubes*. Peningkatan turbulensi yang terjadi kemungkinan disebabkan oleh pengaruh penurunan tekanan fluida kerja di dalam panel *evaporator tubes* sehingga mengakibatkan sebagian dari fluida kerja berubah menjadi uap dan menimbulkan aliran dua fasa berupa campuran air dan uap ketika memasuki *elbow tubes*.

Kata Kunci: Erosi-kavitasi, elbow tube, low pressure evaporator outlet header, turbulensi, kurvatur luar

Cavitation-Erosion Study in Elbow Tubes of a Low-Pressure Evaporator Outlet Header

This paper presents the results of the cavitation-erosion study that occurred on elbow tubes that connected to the low-pressure evaporator outlet header on an HRSG (heat-recovery steam generator) unit. Inside the elbow, tubes flow the working fluid in the form of hot water with a pressure of 10 bar and a temperature of 160°C. Elbow tubes are made of low carbon steel, have an outer diameter of 31.8 mm, and a wall thickness of 2.6 mm. Before entering into the elbow tubes, the working fluid warms up inside the evaporator tubes panel using hot flue gases coming from a gas turbine power plant unit. In this study, there were 4 (four) pieces of post-service elbow tubes used, namely elbow tube with the connecting angle of 90°, 75°, 60°, and 45°. The types of tests carried out included macroscopic tests, chemical analysis, metallographic examinations, hardness tests, and EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis. The study results obtained show that the elbow tubes undergo a process of thinning on the inner wall of the outer curvature with a rough and jagged surface appearance. This type of failure is known as cavitation-erosion. The level of cavitation-erosion that occurs is very much influenced by the elbow's connecting angle with the LP Evaporator header outlet. The greater the connecting angle or, the smaller the radius of the elbow tube, the higher the level of cavitation-erosion that occurs. The high rate of cavitation-erosion experienced by the four elbow tubes is also related to the level of turbulence of the working fluid flow that occurs in the elbow tube. The increase in turbulence that occurs is caused by a decrease in the pressure of the working fluid in the evaporator panel so that some part of the working fluid turns into steam and produces a two-phase flow consisting of a mixture of water and steam.

Keywords: Cavitation-erosion, elbow tube, low pressure evaporator outlet header, turbulence, outer curvature



ANALISIS SULFUR BERSTRUKTUR KRISTAL TRIGONAL PADA ENDAPAN BIJIH TIPE *KUROKO* DENGAN METODE LUTTS

Ibrahim Purawiardi

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material- LIPI
Gedung 470, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15343
E-mail : ibrahimpurawiardi@gmail.com

Masuk tanggal : 4-7-2019, revisi tanggal : 19-03-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-07-2020

Abstrak

Endapan bijih tipe *kuroko* dikenal memiliki potensi kandungan mineral-mineral sulfida seperti *pyrite*, *chalcopyrite*, *galena*, *sphalerite*, *bornite*, golongan *tennantite-tetrahedrite* dan lain sebagainya. Dengan melimpahnya komposisi mineral sulfida pada endapan bijih ini, tentunya menyebabkan melimpahnya kandungan unsur sulfur. Oleh sebab itu, deteksi awal kandungan sulfur diperlukan untuk melihat adanya potensi kandungan mineral sulfida pada endapan bijih ini. Pendeteksian kandungan sulfur ini diperlukan sebagai indikator awal adanya kandungan mineral-mineral sulfida yang lain pada endapan bijih tipe *kuroko*. Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk mendeteksinya adalah dengan teknik analisis difraksi sinar-x. Studi ini dilakukan untuk mencontohkan bagaimana cara mendeteksi kelebihan sulfur yang merupakan indikator awal melimpahnya kandungan mineral sulfida pada endapan bijih ini. Deteksi dilakukan dengan cara menginvestigasi adanya struktur trigonal yang merupakan karakteristik dari fasa sulfur menggunakan teknik analisis XRD (*x-ray diffraction*) yang tepat. Teknik analisis XRD yang dilakukan sendiri adalah dengan menggunakan metode analisis Lutts. Metode analisis Lutts ini dapat mendeteksi struktur trigonal dari parameter kisinya berdasarkan pendekatan nilai rasio c^2/a^2 . Sementara itu, sampel endapan bijih tipe *kuroko* yang kaya akan mineral sulfida digunakan sebagai contoh kasus pada studi ini. Hasil analisis menunjukkan adanya dua *unit-cell* struktur trigonal dengan karakteristik fasa sulfur dengan bidang-bidang (300), (42 $\bar{1}$), (600) dan (61 $\bar{1}$) untuk *unit-cell* pertama, serta (220), (23 $\bar{1}$) dan (262) untuk *unit-cell* yang kedua. Hasil studi ini menunjukkan bahwa metode analisis Lutts terbukti dapat digunakan untuk mendeteksi adanya struktur trigonal fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko*.

Kata Kunci: Mineral *kuroko*, sulfur, trigonal, lutts

Abstract

Kuroko is the type of ore deposits. This ore content of potential sulfide minerals such as pyrite, chalcopyrite, galena, sphalerite, bornite, tennantite-tetrahedrite series, etc. The abundance of sulfide minerals on its deposit causes of sulfur content. Therefore, early detection of sulfur content is needed to see the potency of sulfide minerals on it. The purpose of exposure is an initial indicator of the presence of other sulfide minerals on the Kuroko-type ore deposit. An x-ray diffraction analytical technique is one of some way to detect it. This study was conducted to exemplify how to detect excess sulfur, which is an early indicator of the abundance of sulfide minerals content on its deposit. Detection was done by investigating the presence of trigonal structures, which are characteristic of the sulfur phase using the right XRD (x-ray diffraction) analytical technique. Lutts' analytical method was used for this study. This analytical method can detect trigonal structure from its lattice parameters, which calculated by predicting the square ratio of c^2/a^2 . Meanwhile, a sulfide mineral-rich, the Kuroko-type ore deposit, was used as a case study sample for this study. The result shows the presence of two trigonal structure unit-cells of sulfur phase characteristics with (300), (42 $\bar{1}$), (600), and (61 $\bar{1}$) planes of first unit-cell and also (220), (23 $\bar{1}$) and (262) planes of second unit-cell. The result of this study indicates that Lutts' analytical method is proven to be used for detecting the presence of a trigonal sulfur phase on the Kuroko-type ore deposits.

Keywords: *Kuroko-type ore deposits, sulphur, trigonal, lutts*

1. PENDAHULUAN

Endapan bijih tipe *kuroko* banyak dikaji potensi kandungan mineral sulfidanya oleh para ilmuwan di bidang geologi dan mineralogi. Beberapa mineral sulfida yang dapat ditemukan pada endapan bijih tipe *kuroko* dalam komposisi yang melimpah antara lain *chalcopyrite* [1]-[9], *sphalerite* [1]-[5],[7]-[9], *pyrite* [1]-[5],[7]-[9] dan *galena* [1]-[3],[6],[8]. Selain itu, sering juga ditemukan kandungan mineral-mineral sulfida lainnya dalam komposisi yang lebih kecil seperti golongan *tennantite-tetrahedrite* [3],[6], *pyrrhotite* [4], *bornite* [5]-[6],[9], *covellite* [5], *chalcocite* [5] dan lain sebagainya. Endapan bijih tipe *kuroko* sendiri termasuk jenis endapan sulfida masif [1]-[10]. Jenis endapan sulfida seperti ini tentunya mengandung banyak unsur sulfur [8]-[10], sehingga salah satu indikator awal dalam menganalisisnya adalah dengan cara mendeteksi adanya kandungan unsur sulfur [8]-[10].

Namun, sulit sekali untuk memastikan adanya unsur sulfur yang tidak terikat dengan unsur lain dengan bantuan berbagai alat karakterisasi unsur konvensional [11]. Akan tetapi, terdapat satu teknik karakterisasi yang dapat dilakukan untuk menjawab permasalahan ini, yaitu menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) [12]. Seperti halnya karakterisasi XRD pada mineral lainnya, karakterisasi XRD pada endapan bijih tipe *kuroko* juga memiliki kesulitan tersendiri. Kesulitan ini umumnya terjadi saat menganalisis pola difraksinya. Kesulitan ini disebabkan oleh sifat dari mineral itu sendiri yang tidak ideal susunan atomnya untuk didifraksikan akibat banyaknya susunan struktur kristal yang berhimpit dan multifasa [13]. Akibat dari fenomena ini, banyak dari puncak difraksinya menjadi berhimpit sehingga menyulitkan dalam mengidentifikasi suatu fasa pada mineral, dimana hal ini juga terjadi pada endapan bijih tipe *kuroko*. Untuk mengidentifikasi sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko* sendiri, hal yang perlu dilakukan adalah mengidentifikasi adanya fasa sulfur dari karakteristik struktur kristal berdasarkan informasi pola difraksi. Pada endapan bijih tipe *kuroko*, puncak difraksi fasa sulfur umumnya selalu berhimpitan dengan fasa lain yang merupakan jenis mineral sulfida, sehingga menimbulkan kesulitan tersendiri di dalam mengidentifikasinya [12]. Meskipun terjadi fenomena seperti ini, fasa sulfur ternyata tetap dapat diinvestigasi menggunakan XRD, namun harus menggunakan metode analisis yang tepat. Oleh sebab itu, studi ini dilakukan untuk menginformasikan metode analisis XRD yang tepat tersebut sebagai langkah penting dalam

mendeteksi fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko*. Metode analisis XRD yang digunakan pada tulisan ini adalah metode analisis Lutts untuk mengidentifikasi struktur trigonal [14]. Dengan metode Lutts ini diharapkan struktur trigonal dari fasa sulfur yang berhimpit dengan fasa mineral sulfida lain dapat terdeteksi dengan menganalisis parameter kisinya, dimana parameter kisinya dihitung dari pendugaan rasio kuadrat c^2/a^2 . Metode ini juga diharapkan dapat menjadi alternatif untuk menganalisis fasa sulfur berstruktur kristal trigonal pada endapan bijih tipe *kuroko*, dimana fasa ini sangat sulit diidentifikasi keberadaannya menggunakan metode analisis umum *Rietveld refinement*.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

2.1. Sampel dan Karakterisasi

Sampel yang digunakan adalah endapan bijih tipe *kuroko* berwarna hitam (*black ore*) yang berasal dari daerah Shakanai, Jepang. Sampel tersebut kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-x (XRD) merek *Rigaku* tipe *SmartLab 3 kW* dengan rentang sudut 2θ pengujian mulai dari 10° hingga 90° . XRD yang digunakan ini menggunakan *tube Cu-K α* ($\lambda = 1,541862 \text{ \AA}$). Hasil karakterisasi XRD ini kemudian dianalisis menggunakan metode kalkulasi Lutts [14]. Sementara referensi yang digunakan dalam identifikasi fasa adalah referensi CPDS (*calculated powder x-ray diffraction standard*).

2.2. Kalkulasi dengan Metode Lutts

Dalam metode kalkulasi Lutts, diperlukan empat langkah untuk mendeteksi struktur trigonal. Keempat langkah tersebut secara berurutan adalah menghitung nilai Ω , nilai K'' , nilai K''' dan nilai parameter kisi [14]. Nilai Ω merupakan rasio perbandingan nilai $\text{Sin}^2\theta$ antara dua puncak difraksi [14]. Dengan definisi ini, maka diperlukan nilai-nilai $\text{Sin}^2\theta$ pada tiap puncak difraksi.

Nilai-nilai Ω sendiri diperoleh dengan cara membandingkan nilai $\text{Sin}^2\theta$ antar puncak difraksi satu sama lain. Nilai-nilai Ω sendiri idealnya bernilai satu, yang berarti tidak terdapat *error* akibat efek instrumental [14]. Namun, dalam kondisi riil tentunya *error* tersebut selalu terjadi. Oleh sebab itu, dalam kondisi riilnya, nilai Ω tersebut cukup bernilai mendekati satu.

Setelah memperoleh nilai Ω , langkah kedua yang harus dilakukan adalah menghitung nilai K'' . Nilai Ω diperlukan untuk menghitung nilai K''' ini. Nilai K''' ini dihitung dengan menggunakan hubungan persamaan (1), persamaan (2) dan persamaan (3) di bawah ini [14].

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \Omega > 0 \quad (1)$$

$$\frac{\sin^2 \theta_1}{\sin^2 \theta_2} = \frac{4s_1 + \frac{3l_1^2}{K''}}{4s_2 + \frac{3l_2^2}{K''}} \quad (2)$$

$$s = h^2 + hk + k^2 \quad (3)$$

Selanjutnya nilai-nilai K'' ini dapat digunakan untuk menghitung rasio perbandingan parameter kisi trigonal (c/a), dimana [14]

$$\frac{c}{a} = \sqrt{K''} \quad (4)$$

Langkah ketiga setelah menghitung Ω dan K'' adalah menghitung K''_o . Idealnya, nilai K''_o ini adalah nilai K'' pada saat Ω bernilai ideal 1 (satu) [14]. Nilai K''_o pada saat $\Omega = 1$ ini menunjukkan nilai K'' yang bebas dari *error* akibat efek instrumental alat [14]. Namun, pada prakteknya jarang ditemukan nilai ideal 1 (satu), sehingga dalam menetapkan nilai K''_o cukup ditentukan dari nilai K'' yang paling mendekati 1 (satu).

Langkah keempat dalam kalkulasi Lutts ini adalah menghitung nilai parameter kisi. Untuk menghitung nilai parameter kisi (a dan c) pada struktur trigonal, digunakan hubungan persamaan (5) dan persamaan (6) [14].

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{K''_o}} \quad (5)$$

$$c = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) \cdot K''_o + l^2} \quad (6)$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Investigasi Struktur Kristal Trigonal

Untuk mendeteksi adanya fasa sulfur di dalam endapan bijih tipe *kuroko*, hasil karakterisasi XRD (*x-ray diffraction*) mutlak diperlukan. Dari hasil karakterisasi XRD pada bijih *kuroko* contoh kasus, didapatkan delapan puncak difraksi yang memiliki probabilitas fasa sulfur berstruktur trigonal seperti yang ditunjukkan pada Tabel 1. Probabilitas ini didasarkan pada karakteristik nilai d yang terdeteksi. Kedelapan puncak difraksi yang terdapat pada Tabel 1 tersebut memiliki probabilitas fasa sulfur dengan struktur kristal trigonal dan grup ruang $R(-)3$ (CPDS # 4601). Di dalam mencocokkan antara nilai d yang terdeteksi dengan nilai d referensi CPDS ini,

angka penting yang diamati adalah hingga dua angka di belakang koma dengan menggunakan toleransi $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Selanjutnya, hasil perhitungan nilai $\sin^2\theta$, Ω dan K'' dapat dilihat pada Tabel 2 dan Tabel 3. Meskipun berbeda nilai Ω -nya, nilai K'' akan bernilai konstan [14]. Pada hasil kalkulasi K'' di Tabel 3, terdapat satu nilai K'' yang sulit untuk dihitung, yaitu pada perbandingan hkl antara (220)/(300) (lihat Tabel 3). Hal ini dikarenakan nilai l pada hkl -nya bernilai nol, sehingga kalkulasi nilai K'' menggunakan persamaan (2) tidak dapat dilakukan.

Hasil perhitungan nilai c/a kemudian dapat dilihat pada kolom keempat pada Tabel 3. Nilai-nilai c/a yang diperoleh memiliki kisaran angka mendekati nilai 0,39. Kisaran ini tentunya sangat mendekati dengan rasio c/a pada referensi sulfur berstruktur trigonal (CPDS # 4601: $c/a = 0,395783$). Dengan demikian, dapat diduga terdapat probabilitas fasa sulfur yang berstruktur trigonal pada sampel endapan bijih tipe *kuroko* yang dianalisis ini. Jika saja nilai rasio c/a yang terkalkulasi tidak menunjukkan kedekatan dengan karakteristik c/a dari fasa sulfur berstruktur trigonal, maka analisis Lutts tidak perlu dilanjutkan dan berarti bahwa tidak ada probabilitas fasa sulfur yang berstruktur trigonal pada sampel.

Pada Tabel 3 sendiri terdapat banyak variasi nilai K'' . Dari keseluruhan nilai K'' tersebut, nilai K''_o diambil dari nilai K'' pada posisi Ω yang paling mendekati posisi $\Omega = 1$. Teknik ekstrapolasi ini didasarkan pada prinsip semakin mendekati posisi $\Omega = 1$, maka semakin bebas dari *error* akibat efek instrumental [14]. Dengan demikian, nilai Ω yang paling mendekati satu adalah 1,09156 (lihat Tabel 3). Pada posisi $\Omega = 1,09156$ ini sendiri, nilai K'' adalah 0,150593. Maka, asumsi yang kita gunakan sekarang adalah nilai $K''_o = 0,150593$. Selanjutnya, nilai K''_o ini digunakan untuk menghitung nilai parameter kisi dari struktur trigonal pada sampel.

Kedelapan probabilitas puncak difraksi yang tertulis pada Tabel 1 kemudian dihitung nilai parameter kisinya. Hasil perhitungannya dapat dilihat pada Tabel 4. Dari kedelapan karakteristik parameter kisi pada Tabel 4, keseluruhannya memiliki rasio c/a yang sama, yaitu 0,388063. Besarnya rasio c/a ini sangat mendekati karakteristik dari referensi fasa sulfur berstruktur trigonal (CPDS # 4601: $c/a = 0,395783$). Kedelapan puncak difraksi ini memiliki nilai parameter kisi (a dan c) masing-masing pada Tabel 4. Namun, parameter-parameter kisi yang tertulis pada Tabel 4 tersebut bukanlah nilai yang presisi, atau hanya berupa nilai yang semu.

Tabel 1. Puncak-puncak difraksi yang memiliki probabilitas fasa sulfur berstruktur trigonal

2θ ($^{\circ}$)	d (\AA)	I / I_0 (%)	hkl	Referensi	d referensi (\AA)
22,862525	3,886614	0,41	101	CPDS # 4601	3,89274
28,618000	3,116700	100,00	300	CPDS # 4601	3,12173
33,167000	2,698900	10,29	220	CPDS # 4601	2,70350
47,560000	1,910350	63,25	23 $\bar{1}$	CPDS # 4601	1,92017
56,393000	1,630260	28,36	42 $\bar{1}$	CPDS # 4601	1,63554
59,162000	1,560400	2,56	600	CPDS # 4601	1,56087
69,470000	1,351900	5,05	61 $\bar{1}$	CPDS # 4601	1,35475
88,494000	1,103970	7,68	262	CPDS # 4601	1,11026

Tabel 2. Nilai $\text{Sin}^2\theta$ pada tiap puncak difraksi

hkl	2θ ($^{\circ}$)	$\text{Sin}^2\theta$
101	22,862525	0,039280
300	28,618000	0,061084
220	33,167000	0,081460
23 $\bar{1}$	47,560000	0,162591
42 $\bar{1}$	56,393000	0,223253
600	59,162000	0,243694
61 $\bar{1}$	69,470000	0,324651
262	88,494000	0,486859

Tabel 3. Hasil kalkulasi Ω , K'' dan c/a

hkl_1/hkl_2	Ω	K''	c/a
23 $\bar{1}$ /220	1,995961	0,151468	0,389189
300/101	1,555092	0,156660	0,395803
262/61 $\bar{1}$	1,499638	0,150209	0,387568
42 $\bar{1}$ /23 $\bar{1}$	1,373096	0,146414	0,382641
220/300	1,333573	-	-
61 $\bar{1}$ /600	1,332208	0,151225	0,388877
600/42 $\bar{1}$	1,091560	0,150593	0,388063

Tabel 4. Hasil perhitungan parameter kisi a dan c probabilitas struktur kristal trigonal pada bijih mineral *kuroko*

2θ ($^{\circ}$)	hkl	a (\AA)	c (\AA)	c/a
22,862525	101	10,983993	4,262483	0,388063
28,618000	300	10,805463	4,193202	0,388063
33,167000	220	10,804451	4,192809	0,388063
47,560000	23 $\bar{1}$	10,810950	4,195331	0,388063
56,393000	42 $\bar{1}$	10,819651	4,198708	0,388063
59,162000	600	10,819667	4,198714	0,388063
69,470000	61 $\bar{1}$	10,822011	4,199623	0,388063
88,494000	262	10,819615	4,198694	0,388063

Nilai parameter kisi yang sebenarnya tentunya akan bernilai konstan meskipun dilihat dari sudut pandang bidang manapun. Nilai parameter kisi yang sebenarnya sendiri harus dihitung terlebih dahulu menggunakan analisis parameter kisi presisi menggunakan metode Nelson-Riley [15]. Hasil analisisnya berupa persamaan garis regresi linier seperti yang ditunjukkan pada Gambar 1. Pada Gambar 1 tersebut terlihat adanya

kombinasi bidang-bidang yang mampu membentuk dua variasi garis regresi linier dengan nilai $0,9 \leq R^2 \leq 1$. Dengan kisaran nilai R^2 tersebut artinya garis regresi linier tersebut valid digunakan. Satu garis regresi linier yang valid sendiri menunjukkan satu *unit-cell* dengan dimensi parameter kisi yang sama [15]. Hal ini menunjukkan bahwa terdapat dua struktur kristal trigonal yang terdeteksi. Sementara itu, nilai

parameter kisi presisinya merupakan titik potong pada sumbu ordinat pada Gambar 1 [15]. Dari analisis titik potong ini, diperoleh nilai parameter kisi presisi struktur kristal trigonalnya adalah $a_0 = 10,829410 \text{ \AA}$ dan $c_0 = 4,202495 \text{ \AA}$ untuk *unit-cell* yang pertama, serta $a_0 = 10,823728 \text{ \AA}$ dan $c_0 = 4,20029 \text{ \AA}$ untuk *unit-cell* yang kedua (lihat Gambar 1). Karakteristik parameter kisi presisi ini sendiri sangat mendekati karakteristik fasa sulfur yang berstruktur trigonal (CPDS # 4601: $a = 10,814 \text{ \AA}$, $c = 4,28 \text{ \AA}$). Dari dua variasi garis regresi linier pada Gambar 1 ini juga terlihat bahwa bidang (101) tidak sekalipun terlibat dalam pembentukan garis regresi linier. Bidang (101) ini sendiri berada pada posisi sudut $2\theta = 22,862525^\circ$. Dengan demikian, dapat dipastikan bahwa dari kedelapan probabilitas puncak difraksi yang dianalisis, hanya satu saja yang bukan merupakan fasa sulfur berstruktur trigonal, yaitu pada puncak difraksi dengan nilai $2\theta = 22,862525^\circ$.

3.2. Dualisme Fasa Sulfur-Mineral Sulfida

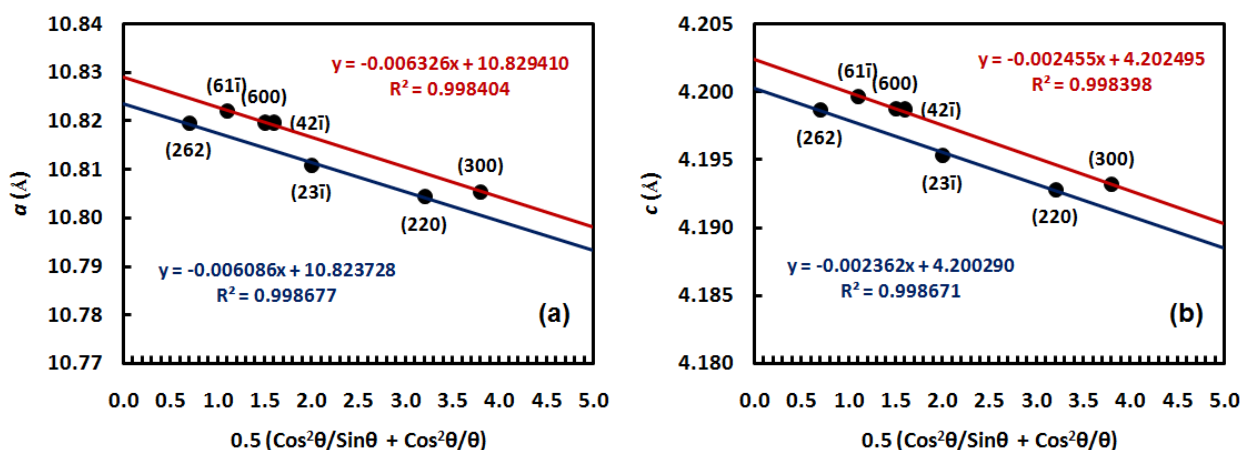
Hasil analisis dengan metode kalkulasi Lutts seperti yang telah dihitung sebelumnya menunjukkan terdapat dua *unit-cell* struktur kristal trigonal yang merupakan fasa sulfur dengan bidang-bidang penyusunnya adalah (300), $(42\bar{1})$, (600) dan $(61\bar{1})$ untuk *unit-cell* yang pertama; serta (220), $(23\bar{1})$ dan (262) untuk *unit-cell* yang kedua. Bila bidang-bidang ini dipetakan pada pola difraksi sinar-x, maka akan terlihat sebarannya seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.

Bila kita perhatikan Gambar 2, terlihat bahwa puncak-puncak difraksi yang mengandung fasa sulfur berstruktur trigonal tidaklah diokupansi sendiri oleh fasa sulfur. Puncak-puncak difraksi fasa sulfur selalu diokupansi bersama oleh mineral-mineral sulfida yang lain,

yaitu *sphalerite* dan *pyrite*. Hal ini terjadi karena fasa sulfur memiliki nilai d yang sama dengan fasa *sphalerite* dan *pyrite* (lihat analisisnya pada Tabel 5). Fenomena seperti ini merupakan fenomena puncak difraksi berhimpit yang umumnya banyak ditemukan pada sampel-sampel mineral [16].

Pada kasus endapan bijih tipe *kuroko* ini, struktur trigonal sulfur dapat diduga terjebak (*locked*) di dalam *unit-cell* struktur kubik *sphalerite* dan *pyrite*. Untuk menjelaskan fenomena ini, kita ambil contoh bidang-bidang (300), (220) dan (600) yang lebih mudah untuk disimulasikan untuk membahasnya. Bidang (300) sulfur sendiri berhimpit dengan bidang (111) *pyrite*, sedangkan bidang (220) dan (600) secara berturut-turut berhimpit dengan bidang (200) dan (222) dari *sphalerite*.

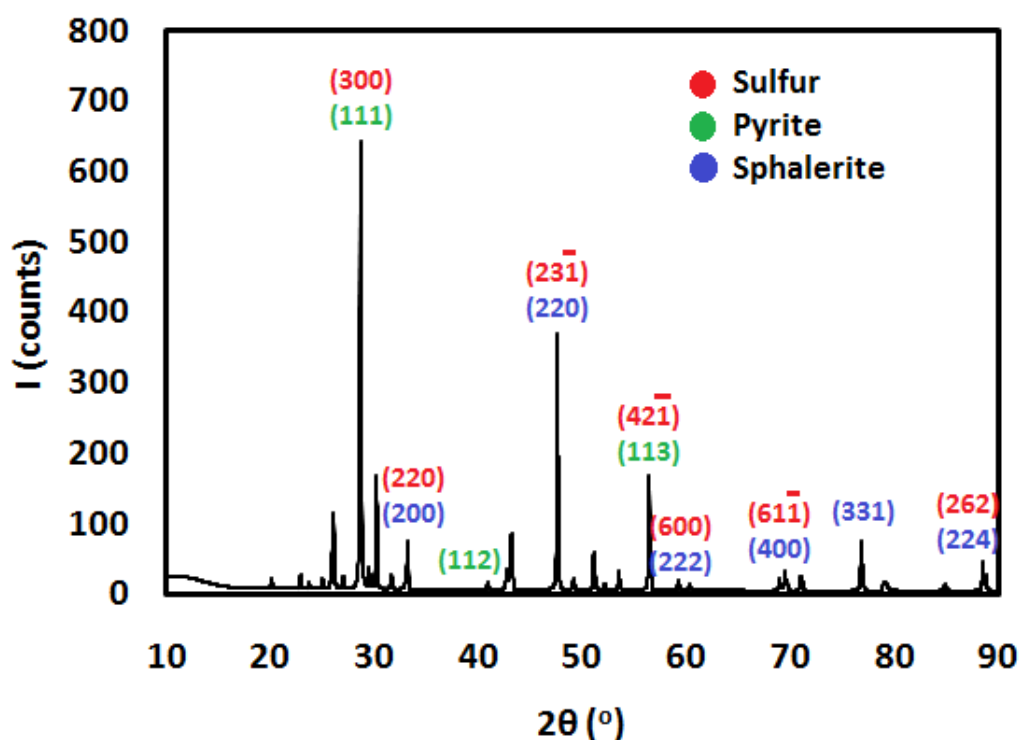
Bidang-bidang (300), (220) dan (600) yang merupakan fasa sulfur berstruktur trigonal pada sampel contoh kasus berada pada puncak-puncak difraksi dengan posisi sudut $2\theta = 28,618^\circ$, $33,167^\circ$ dan $59,162^\circ$. Dengan posisi sudut 2θ tersebut, maka nilai-nilai d -nya adalah $3,1167 \text{ \AA}$, $2,6989 \text{ \AA}$ dan $1,5604 \text{ \AA}$. Uniknya, nilai-nilai d tersebut juga merupakan karakteristik dari fasa lain selain sulfur. Nilai $d = 3,1167 \text{ \AA}$ sangat identik dengan bidang (111) fasa *pyrite* (FeS_2) dengan struktur kubik dan grup ruang $Pa3$ (CPDS # 3812, 3815, 3816, 3817, 8302, 8304 dan 8305). Sedangkan nilai $d = 2,6989 \text{ \AA}$ dan $1,5604 \text{ \AA}$ sangat identik dengan bidang (200) dan (222) fasa *sphalerite* ($(\text{Zn,Fe})\text{S}$) dengan struktur kubik dan grup ruang $F(-)43m$ (CPDS # 8582, 8584). Baik *pyrite* maupun *sphalerite* keduanya merupakan mineral sulfida. Oleh sebab itu, terjadi fenomena dualisme karakteristik fasa pada ketiga puncak difraksi ini. Dualisme yang terjadi adalah dualisme fasa sulfur-*pyrite* dan sulfur-*sphalerite*.



Gambar 1. Analisis regresi linier parameter kisi presisi struktur kristal trigonal fasa sulfur dengan metode Nelson-Riley; (a) Parameter kisi presisi a , (b) Parameter kisi presisi c

Tabel 5. Puncak-puncak difraksi berhimpit beserta analisis fasanya

2θ ($^{\circ}$)	d (\AA)	d referensi (\AA) dan bidang (hkl)			
		Sulfur (CPDS # 4601)	Sphalerite (CPDS # 4449)	Sphalerite (CPDS # 8582)	Pyrite (CPDS # 3815)
28,618000	3,116700	3,12173 (300)			3,12751 (111)
33,167000	2,698900	2,70350 (220)	2,70465 (200)	2,70870 (200)	
47,560000	1,910350	1,92017 ($2\bar{3}\bar{1}$)	1,91248 (220)	1,91534 (220)	
56,393000	1,630260	1,63554 ($4\bar{2}\bar{1}$)			1,63329 (113)
59,162000	1,560400	1,56087 (600)		1,56387 (222)	
69,470000	1,351900	1,35475 ($6\bar{1}\bar{1}$)	1,35232 (400)	1,35435 (400)	
88,494000	1,103970	1,11026 (262)	1,10417 (224)		

Gambar 2. Pola difraksi sinar-x endapan bijih tipe *kuroko* beserta sebaran fasa sulfur, *sphalerite* dan *pyrite*

Untuk menduga penyebab dualisme fasa ini, perhatikanlah terlebih dahulu susunan atom sulfur dalam satu *unit-cell* struktur trigonal pada sudut pandang tegak lurus bidang (300), (220) dan (600) (lihat Gambar 3). Selain itu, perhatikan juga susunan atom penyusun *pyrite* pada sudut pandang tegak lurus bidang (111) (Gambar 4) serta susunan atom penyusun *sphalerite* pada sudut pandang tegak lurus bidang (200) dan (222) (lihat Gambar 5). Setelah itu, barulah kita dapat simulasikan fenomena penyebab dualisme fasa yang terjadi.

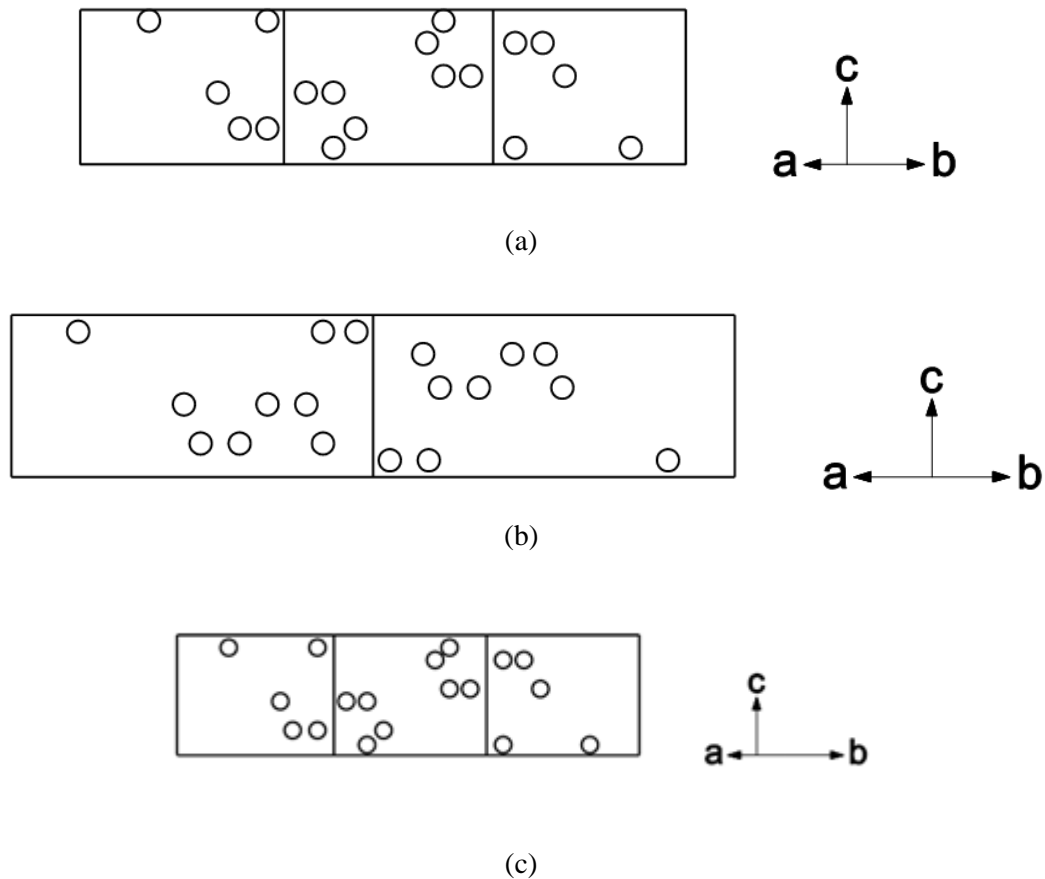
Untuk fenomena yang pertama, perhatikanlah Gambar 6. Pada saat posisi sudut $2\theta = 28,618^{\circ}$, akan terlihat susunan atom seperti pada Gambar 6(a). Susunan atom ini tentunya sulit untuk diidentifikasi atau seolah-olah dalam

kondisi disorder. Akan tetapi, bila diamati dengan teliti, susunan atom ini terdiri dari dua struktur kristal yang saling berhimpit (*overlap*). Bila atom-atom yang diarsir hitam pada Gambar 6(b) ditarik garis penghubung, maka akan terlihat adanya susunan *unit-cell* struktur kubik yang menyerupai Gambar 4. Susunan struktur kubik ini merupakan ciri dari bidang (111) fasa *pyrite*. Sementara itu, bila *unit-cell*-nya tersusun dari susunan atom yang diarsir hitam pada Gambar 6(c), akan terbentuk ciri dari bidang (300) struktur trigonal fasa sulfur seperti pada Gambar 3(a). Fenomena ini menyebabkan pada saat pendifraksian dengan posisi sudut $2\theta = 28,618^{\circ}$ akan terbaca dua struktur kristal sekaligus, dimana satu kristal terbaca sebagai struktur kubik

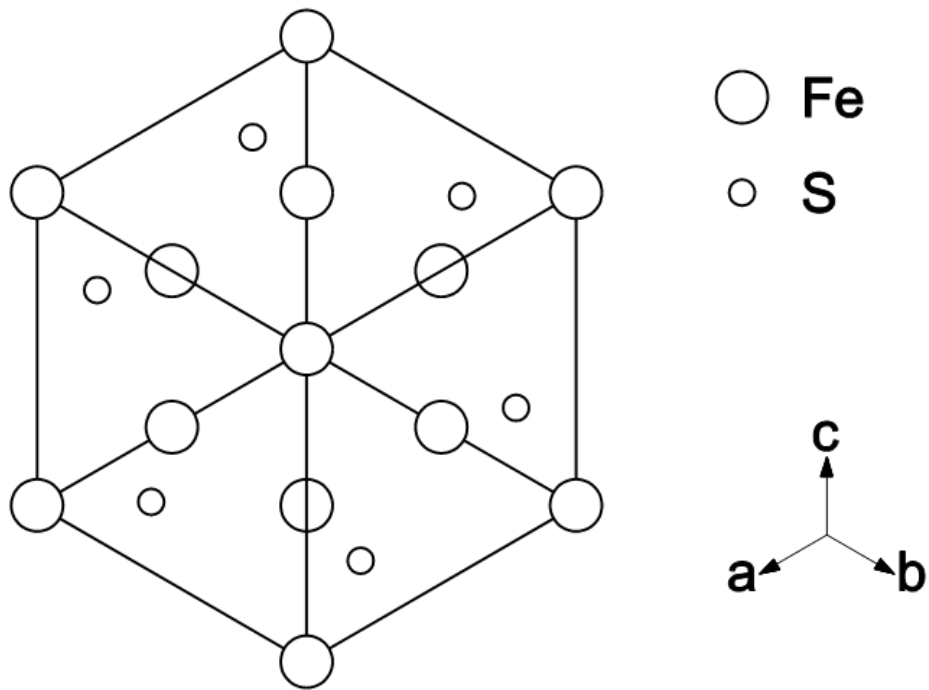
milik fasa *pyrite* dan satu lagi terbaca sebagai struktur trigonal milik fasa sulfur.

Untuk fenomena yang kedua, akan terlihat susunan atom yang seolah-olah disorder seperti pada Gambar 7(a). Namun, bila kita perhatikan Gambar 7(b), terdapat pola susunan atom yang membentuk bidang (200) struktur kubik *sphalerite* seperti pada Gambar 5(a). Disamping itu, bila diamati dengan detail, terdapat pula

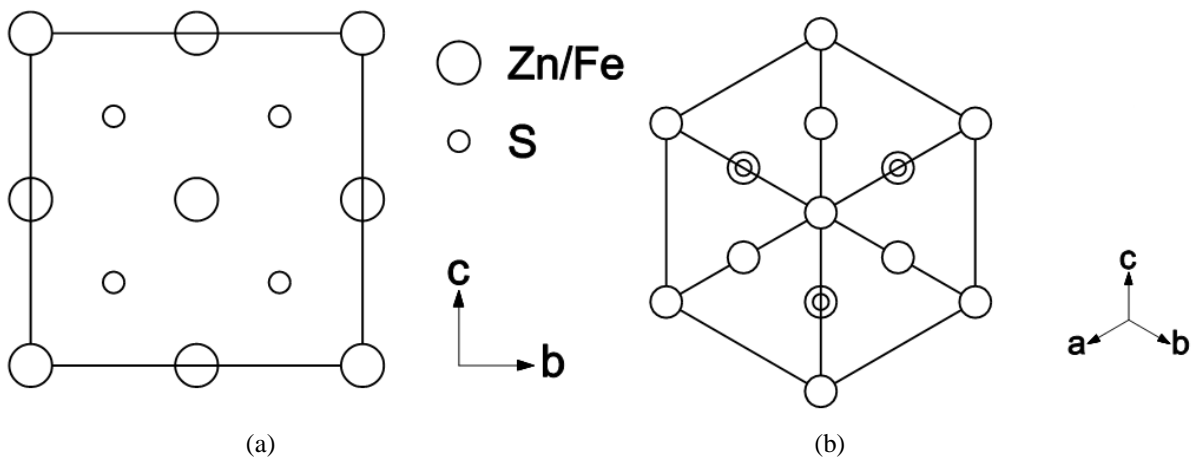
susunan atom yang membentuk *unit-cell* struktur trigonal fasa sulfur dengan ciri bidang (220) seperti karakteristik pada Gambar 3(b) dalam posisi yang lebih diagonal. Adanya dua karakteristik *unit-cell* ini menyebabkan saat pendifraksian pada posisi sudut $2\theta = 33,167^\circ$, akan terbaca dua karakteristik fasa, yaitu *sphalerite* yang berstruktur kubik dan sulfur yang berstruktur trigonal.



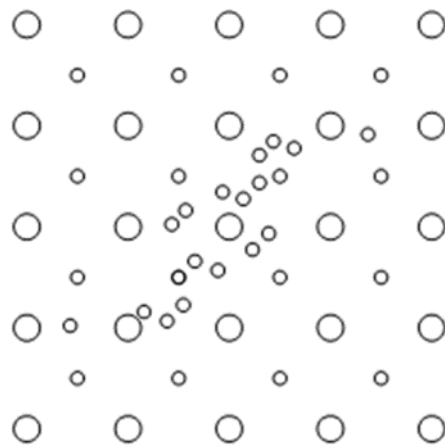
Gambar 3. Struktur kristal trigonal beserta susunan atom pada fasa sulfur dari berbagai sudut pandang; (a) Tegak lurus bidang (300), (b) Tegak lurus bidang (220), (c) Tegak lurus bidang (600)



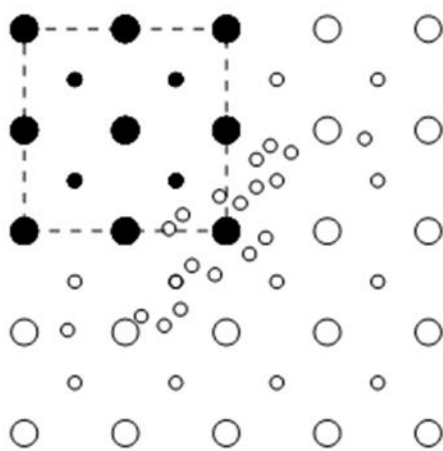
Gambar 4. Struktur kristal kubik dan susunan atom pada *pyrite* dari sudut pandang tegak lurus bidang (111)



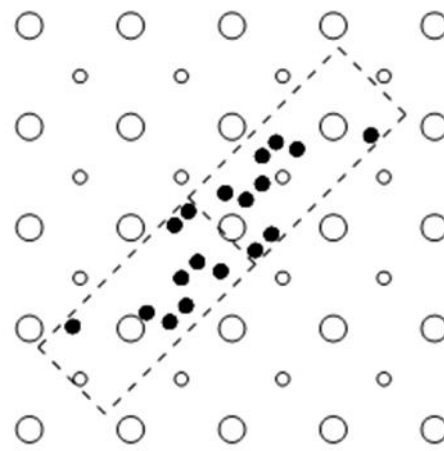
Gambar 5. Struktur kristal kubik dan susunan atom pada *sphalerite* dari berbagai sudut pandang. (a) Tegak lurus bidang (200), (b) Tegak lurus bidang (222)



(a)

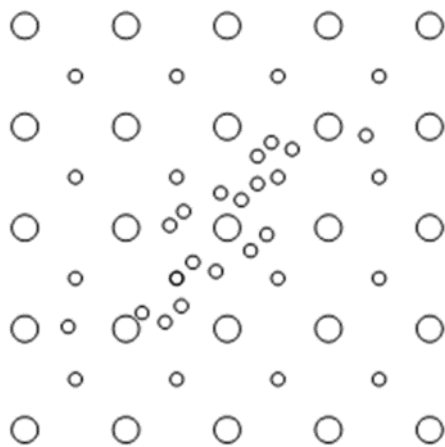


(b)

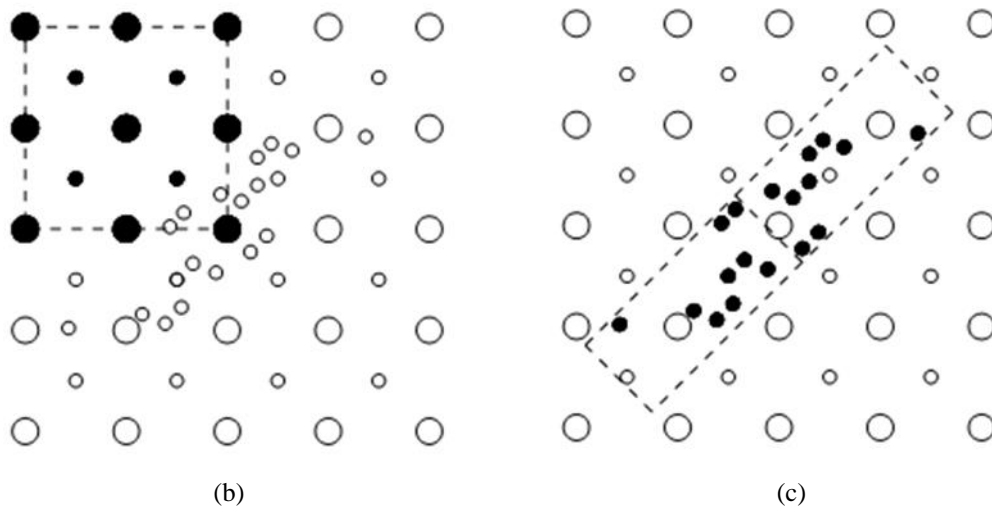


(c)

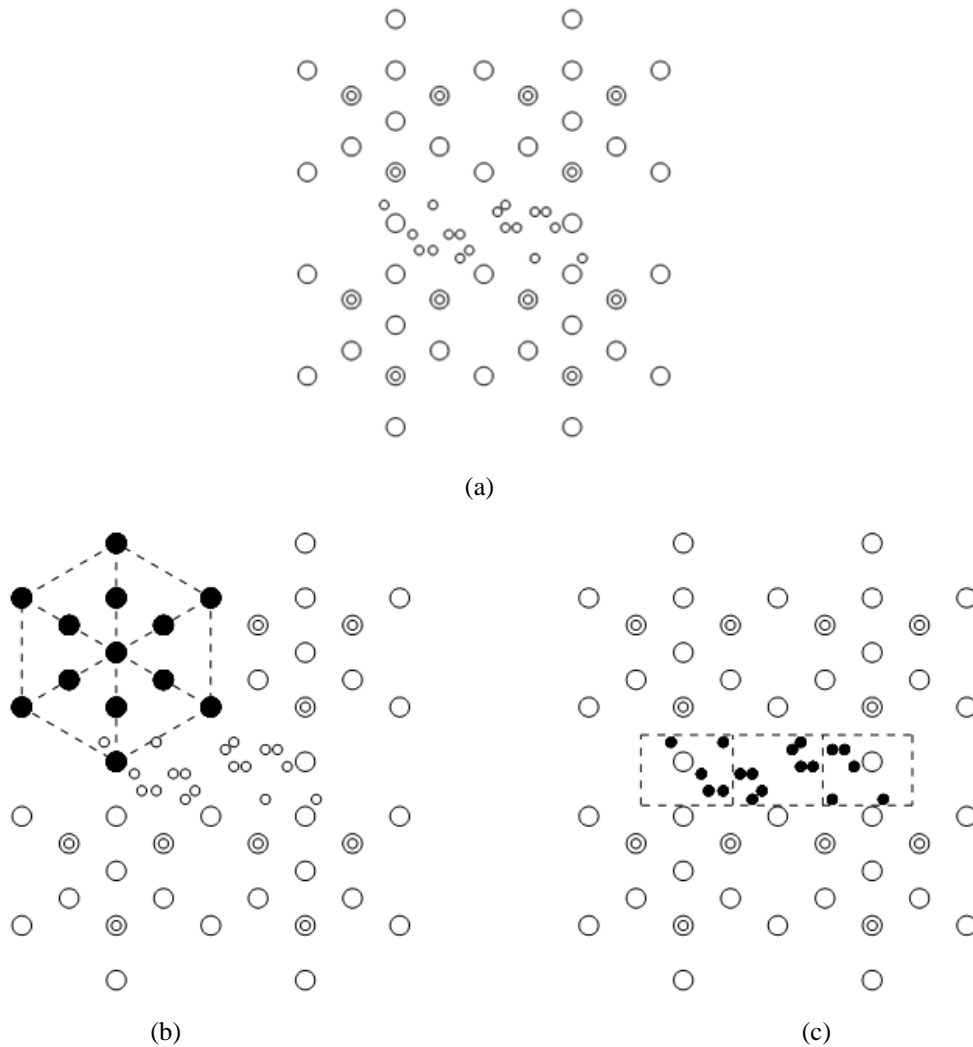
Gambar 6. Ilustrasi bidang (300) sulfur dan (111) *pyrite* yang terlihat pada sudut pandang yang sama ($2\theta = 28,618^\circ$); (a) Ilustrasi susunan atom, (b) Ilustrasi bidang (111) *pyrite* dengan struktur kubik yang terdeteksi pada susunan atom, (c) Ilustrasi bidang (300) sulfur dengan struktur trigonal yang terdeteksi pada susunan atom



(a)



Gambar 7. Ilustrasi bidang (220) sulfur dan (200) *sphalerite* yang terlihat pada sudut pandang yang sama ($2\theta = 33,167^\circ$); (a) Ilustrasi susunan atom, (b) Ilustrasi bidang (200) *sphalerite* dengan struktur kubik yang terdeteksi pada susunan atom, (c) Ilustrasi bidang (220) sulfur dengan struktur trigonal yang terdeteksi pada susunan atom



Gambar 8. Ilustrasi bidang (600) sulfur dan (222) *sphalerite* yang terlihat pada sudut pandang yang sama ($2\theta = 59,162^\circ$); (a) Ilustrasi susunan atom, (b) Ilustrasi bidang (222) *sphalerite* dengan struktur kubik yang terdeteksi pada susunan atom, (c) Ilustrasi bidang (600) sulfur dengan struktur trigonal yang terdeteksi pada susunan atom

Untuk fenomena yang ketiga, yaitu pada posisi sudut $2\theta = 59,162^\circ$, akan ditemukan susunan atom yang seolah-olah dalam kondisi yang *disorder* seperti pada Gambar 8(a). Susunan atom ini sebetulnya tidak *disorder*, akan tetapi seolah-olah menjadi *disorder* akibat adanya *overlap* antara dua susunan atom yang *order*. Susunan atom *order* yang pertama membentuk ciri dari bidang (222) dari struktur kubik (Gambar 8(b)). Struktur ini menyerupai karakteristik bidang (222) fasa *sphalerite* seperti yang diilustrasikan pada Gambar 5(b). Sementara itu, susunan atom *order* lainnya membentuk ciri dari bidang (600) struktur trigonal (lihat Gambar 8(c)). Susunan ini menyerupai bidang (600) fasa sulfur seperti yang diilustrasikan pada Gambar 3(c). Fenomena inilah yang menyebabkan saat pendifraksian dengan posisi sudut $2\theta = 59,162^\circ$ akan terbaca dua fasa sekaligus, yaitu *sphalerite* dan sulfur.

Ilustrasi dari ketiga fenomena dualisme fasa dalam sudut pandang 2θ yang sama ini (Gambar 6, Gambar 7 dan Gambar 8) merupakan sebuah simulasi berdasarkan karakteristik parameter kisi, bidang (*hkl*) dan nilai *d*. Ilustrasi ini dipaparkan sebagai tambahan dari fenomena fasa sulfur pada endapan bijih tipe *kuroko* yang umumnya memiliki puncak difraksi yang selalu *overlap* dengan mineral sulfida. Simulasi ini sendiri masih bersifat dugaan kuat. Untuk membuktikannya lebih lanjut tentunya diperlukan analisis tambahan dengan karakterisasi selain XRD, misalnya dengan bantuan mikroskop transmisi elektron (TEM) dimana sebelumnya harus dilakukan preparasi sampel yang tepat.

4. KESIMPULAN

Fasa sulfur dengan karakteristik struktur kristal trigonal terbukti dapat dideteksi pada endapan bijih tipe *kuroko* dengan karakterisasi dan analisis XRD yang tepat. Analisis XRD yang tepat ini adalah analisis identifikasi struktur kristal trigonal menggunakan metode kalkulasi Lutts. Dengan menggunakan metode kalkulasi Lutts, pada contoh kasus endapan bijih tipe *kuroko* yang digunakan, ditemukan dua *unit-cell* struktur kristal trigonal dari fasa sulfur dengan bidang-bidang penyusun (300), (42 $\bar{1}$), (600) dan (61 $\bar{1}$) pada *unit-cell* pertama, serta (220), (23 $\bar{1}$) dan (262) pada *unit-cell* yang kedua. Fenomena unik ditemukan dimana fasa sulfur ini mengalami *overlap* dengan fasa *pyrite* dan *sphalerite* pada puncak difraksi yang sama.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terima kasih ditujukan kepada Bapak Ir. Rustiadi Purawiardi, M.Sc. atas bimbingan dalam studi ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] C. J. Yeats, S. P. Hollis, A. Halfpenny, J. C. Corona, C. LaFlamme, G. Southam, M. Fiorentini, R. J. Herrington, dan J. Spratt, "Actively forming kuroko-type volcanic-hosted massive sulfide (VHMS) mineralization at Iheya North, Okinawa Trough, Japan", *Ore Geology Reviews*, vol. 84, pp. 20-41, 2017. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2016.12.014.
- [2] M. B. I. Basori, K. Zaw, T. P. Mernagh, dan R. R. Large. "Microthermometric evidence for the formation of permian VHMS deposits in Tasik Chini area, Central Belt of Peninsular Malaysia", *Ore Geology Reviews*, vol. 111, pp. 102947, 2019. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.102947.
- [3] D. J. Smith, J. Naden, A. J. Miles, H. Bennett, dan S. H. Bicknell. "Mass wasting events and their impact on the formation and preservation of submarine ore deposits", *Ore Geology Reviews*, vol. 97, pp. 143-151, 2018. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.05.008.
- [4] H. Jamali, F. S. Zohouri, dan S. M. T. Manesh. "Exhalative deposits in eocene volcano-sedimentary rocks in the middle part of the urumieh-dokhtar magmatic belt: Detailed evidence from nabar deposit, west of kashan, urumieh-dokhtar magmatic belt", *Journal of African Earth Sciences*, vol. 154, pp. 120-135, 2019. Doi: 10.1016/j.jafrearsci.2019.03.011.
- [5] K. Günay, C. Dönmez, V. Oyan, C. Baran, E. Çiftçi, O. Parlak, N. Yildirim, X. H. Deng, C. Li, E. Yildirim, dan S. Özkümüş. "Geology, geochemistry and re-os geochronology of the jurassic zeybek volcanogenic massive sulfide deposit", *Ore Geology Reviews*, Accepted Manuscript, pp. 102994, 2019. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2019.102994.
- [6] I. V. Vikentyev, E. V. Belogub, K. A. Novoselov, dan V. P. Moloshag. "Metamorphism of volcanogenic massive sulphide deposits in the urals. Ore geology", *Ore Geology Reviews*, vol. 85, pp. 30-63, 2017. Doi:10.1016/j.oregeorev.2016.10.032.
- [7] F. Chai, Z. Zhang, W. Li, M. Santosh, H. Wang, W. Wang, dan Q. Xu. "The early

- paleozoic huangtupo VMS Cu-Zn deposit in kalatag, eastern tianshan: Implications from geochemistry and zircon U-Pb geochronology of volcanic host rocks”, *Lithos*, vol. 342-343, pp. 97-113, 2019. Doi: 10.1016/j.lithos.2019.05.026.
- [8] A. Camprubí, E. G. Partida, L. Torró, P. Alfonso, C. Canet, M. A. Miranda-Gasca, M. Martini, dan F. González-Sánchez, “Mesozoic volcanogenic massive sulfide (VMS) deposits in Mexico”, *Ore Geology Reviews*, vol. 81 (3), pp. 1066-1083, 2017. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2015.07.027.
- [9] S. Maghfouri, E. Rastad, F. Mousivand, Y. Lin, dan K. Zaw, “Geology, ore facies and sulfur isotopes geochemistry of the nudeh besshi-type volcanogenic massive sulfide deposit, southwest sabzevar basin, Iran”, *Journal of Asian Earth Sciences*, vol. 125, pp. 1-21, 2016. Doi: 10.1016/j.jseaes.2016.04.022.
- [10] K. Günay, C. Dönmez, V. Oyan, N. Yildirim, E. Çiftçi, H. Yildiz, dan S. Özkümüş. “Geology and geochemistry of sediment-hosted massive sulfide deposit”, *Ore Geology Reviews*, vol. 101, pp. 652-674, 2018. Doi: 10.1016/j.oregeorev.2018.08.010.
- [11] M. N. Cagatay, dan C. J. Eastoe. “A sulfur isotope study of volcanogenic massive sulfide deposits of the eastern black sea province, Turkey”, *Mineralium Deposita*, vol. 30, pp. 55-66, 1995. Doi: 10.1007/BF00208877.
- [12] T. Nishiyama, dan T. Minato, “Minor elements in some sulfide minerals (I): Pyrite and chalcopyrite from the shakanai mine”, *Mining Geology*, vol. 21, pp. 418-433, 1971. Doi: 10.11456/shigenchishitsu1951.21.418.
- [13] B. Lavina, P. Dera, dan R. T. Downs, “Modern x-ray diffraction methods in mineralogy and geosciences”, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, vol. 78, pp. 1-31, 2014. Doi: 10.2138/rmg.2014.78.1.
- [14] A. Lutts. “A new method for the determination of precise values for the lattice parameters from powder patterns of trigonal and tetragonal crystals: Systematic errors and their partial elimination”, *Zeitschrift für Kristallographie*, vol. 159, pp. 191-202, 1982. Doi: 10.1524/zkri.1982.159.1-4.191.
- [15] J. B. Nelson, dan D. P. Riley, “An experimental investigation of extrapolation methods in the derivation of accurate unit-cell dimensions of crystals”, *Proc. Phys. Soc.*, vol. 57, pp. 160-177, 1945. Doi: 10.1088/0959-5309/57/3/302
- [16] B. Lanson. “Decomposition of experimental x-ray diffraction patterns (profile fitting): a convenient way to study clay minerals”, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 45 (2), pp. 132-146, 1997. Doi: 10.1346/CCMN.1997.0450202.



URANIUM REMOVAL FROM TIN SMELTER SLAG BY BISULFATE FUSION AND ACIDIC LEACHING

Erik Prasetyo^{a,*}, Sonia Saraswati Meiliastri^b, Kurnia Trinopiawan^c, Yayat Iman Supriyatna^a, Fathan Bahfie^a, Giyatmi Giyatmi^b

^aResearch Unit for Mineral Technology, Indonesia Institute of Sciences
Ir. Sutami Km. 15, South Lampung, Indonesia 35361

^bSekolah Tinggi Teknologi Nuklir - Badan Tenaga Nuklir Nasional
Jl. Babarsari, Tambak Bayan, Caturtunggal, Sleman, Indonesia 55281

^cCenter for Nuclear Minerals Technology, National Nuclear Energy Agency of Indonesia
Jakarta Selatan, Indonesia 12440

*E-mail : erik.prasetyo@lipi.go.id

Masuk tanggal : 01-10-2019, revisi tanggal : 05-06-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-07-2020

Abstrak

Slag sebagai produk samping peleburan timah masih mengandung unsur-unsur berharga seperti Ti, Nb, Ta, Zr, Hf dan logam tanah jarang, yang memberikan prospek untuk pengolahan lebih lanjut. Perlu diperhatikan bahwa *slag* timah juga mengandung unsur-unsur radioaktif seperti Thorium (Th) dan Uranium (U), proses dekontaminasi diwajibkan untuk mengurangi kandungan kedua unsur ini, sebelum *slag* tersebut diolah. Pendekatan yang umum dilakukan untuk mengurangi kandungan U dalam *slag* seperti pelindian asam dinilai kurang efektif dikarenakan asosiasi U dengan fasa refraktori dalam slag. Untuk mendekomposisi fasa refraktori, teknik fusi sangat dipertimbangkan, sehingga dalam proses pelindian selanjutnya U dapat diperoleh menggunakan agen pelindi dengan konsentrasi asam yang rendah. Dalam penelitian ini, kalium hidrogen sulfat (KHSO₄) dan asam sulfat digunakan sebagai agen fusi dan agen pelindi. Parameter yang dipelajari yaitu rasio molar antara agen fusi dan fasa refraktori dalam slag, temperatur fusi, waktu fusi, konsentrasi asam sulfat dalam agen pelindi, dan rasio fasa cair-padat dalam tahap pelindian. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum dalam perolehan U: temperatur fusi 400 °C, waktu fusi 2 jam, molar ratio 5, konsentrasi asam sulfat 2 M dan rasio fasa cair-padat 15 ml/gr. Perolehan U maksimal adalah 85,6%, sangat jauh dibandingkan dengan perolehan tanpa fusi (0,1%).

Kata Kunci: Slag timah, uranium, dekontaminasi, kalium hidrogen sulfat, fusi, pelindian

Abstract

Slag as a secondary product (waste) of tin smelter still contains not only valuable elements e.g., Ti, Nb, Ta, Zr, Hf, and rare earth elements, but also radioactive such as Th and U, which are accumulated in the slag phase during the smelting. Due to valuable element content, the slag becomes major of interest in mineral processing industries, hence the slag needs to be decontaminated before it could be processed further. The common approach to reducing U content from the slag using the leaching process is considered ineffective due to the association of U with refractory elements e.g., Si and Ti in the slag. By using a fusing agent to break down the refractory phases, the fusion approach is required in order to release U so that they could be leached out using mild lixiviant. In this research, potassium hydrogen sulfate (KHSO₄) and sulfuric acid were used as A fusing agent and lixiviant, respectively. The parameters studied include the molar ratio between fusing agent and refractory elements in slag, fusion temperature, fusion time, sulfuric acid concentration in lixiviant, and pulp density during the leaching stage. The studies so far demonstrated that optimum condition in U removal occurred at fusion temperature 400 °C, fusion time 2 hours, the molar ratio of potassium hydrogen sulfate to tin slag 5, sulfuric acid concentration 2 M and pulp density 15 ml/gr. The maximum recovery of U was 85.6%, which was significant compared to the results using direct leaching without fusion (0.1%).

Keywords: Tin slag, uranium, decontamination, potassium hydrogen sulfate, fusion, leaching

1. INTRODUCTION

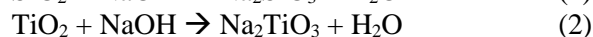
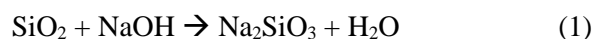
Uranium (U) is a radioactive element with a negative effect on the environment and human health, which had been extensively documented, including its deteriorating effect on the kidney, brain, lung, and heart [1]-[3]. Several activities had been known to cause the release of elements into the environment, such as mining and mineral processing [4]-[5] e.g., tin mining and processing. Tin mineral (cassiterite, SnO₂) is found together with other minerals such as monazite (Ce, La)₃PO₄, xenotime (YPO₄), and bastnasite (RE₂CO₃F), which might contain U. Preliminary separation techniques such as gravity separation, unfortunately, is incapable of separating cassiterite from U containing minerals due to almost similar density.

Cassiterite concentrate containing trace U minerals is smelted after the concentrate is mixed with flux. During smelting, the component such as silicon, titanium, and iron, including a trace of U would be bound by flux to form a separate phase i.e., tin slag (waste). The tin slag contains valuable elements such as Nb, Ta, Ti, Zr, Hf, and rare earth elements. Several studies had been conducted to recover these elements including Allain et al. [6], Brouchi and Moura [7], Gaballah et al. [8], Munir et al. [9]. Due to its attractive, economic value, thus the decontamination process is considered mandatory to minimize the release and exposure of U to the environment and humans. To the best of our knowledge, there is no publication discussing the recovery of uranium from tin slag. Hence, in this research, U recovery from tin slag would be studied using fusion followed by the leaching process.

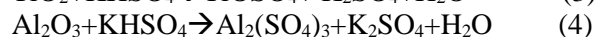
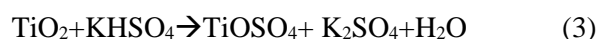
There is two metallurgical process route to recover valuable metals from slag: pyrometallurgy and hydrometallurgy. In the pyrometallurgical process, the slag is mixed with chemicals i.e., flux, collector, and reductor, which is heated to melting temperature, for example, conducted by Mudzanapabwe et al. [10] and Gustison [11]. The disadvantage of the pyrometallurgical process includes high energy consumption and only viable to handle high-grade raw materials. The second approach, hydrometallurgy, uses a chemical dissolution technique to recover the element of interest (leaching). Generally, a strong mineral acid such as nitric, hydrochloric, and sulfuric acid is employed to dissolve the elements. In the case of tin slag, Gaballah and Elain [12] had tried to use hydrofluoric acid (HF) to obtain valuable metals. The use of HF became obvious since only HF is powerful enough to dissolve silica. Other

refractory phases exist in tin slag, while another strong acid is of limited use. The use of HF is considered uneconomical due to its high price and its handling problem.

Another approach is by combining pyrometallurgy and hydrometallurgy, which is fusion followed by leaching. The fusion process, tin slag, is mixed with a fusion agent, which function is to transform the insoluble-refractory phase in the tin slag into the soluble phase in the leaching process, releasing the target elements. The process is generally done at a relatively lower temperature compared to smelting temperature. The fusion agent had been tested so far included sodium hydroxide (NaOH) by Trinopiawan et. al. [13]. In this case, refractory phases i.e., SiO₂ and TiO₂, were transformed according to equations 1 and 2.



Sodium silicate and sodium titanate produced would be easily leached using an alkaline solution. In the study, the acidic solution as a leaching agent was recommended to prevent hydrolysis (precipitation) of target elements. The disadvantage of using NaOH as a fusing agent (caustic fusion) was the excessive use of acid consumption to neutralize and high fusion temperature. These disadvantages inspired the exploration of other fusion agents to reduce fusion temperature and acid consumption in the leaching stage. Potassium hydrogen sulfate (KHSO₄) is proposed in this research due to a lower melting point (200 °C); in comparison, reaction with refractory phases such as titanium oxide and aluminum oxide occurred at around 300 and 400-550 °C, respectively (equation 3 and 4). Titanyl sulfate and aluminum sulfate produced are both easily dissolved in acidic solution especially sulfuric acid in subsequent leaching to release U dispersed inside the phases. Previous research showed that bisulfate successfully removed Th from tin slag [14].



The efficacy of potassium hydrogen sulfate as a fusion agent to release U in tin slag decontamination was investigated in this research in terms of molar ratio between refractory phases and fusion agent, fusion temperature, fusion time, sulfuric acid concentration and pulp density in subsequent leaching stage.

2. MATERIALS AND METHOD

Tin slag sample was obtained from PT Timah, Tbk. Black and glassy slag were crushed and sieved to obtained particle size finer than 150 mesh (74 microns). Before being used in the experiments, the sieved tin slag was dried in an electric oven at 120 °C for 12 hours. Chemicals used, potassium hydrogen sulfate and sulfuric acid were obtained from Merck, Darmstadt, Germany, and used as received.

In fusion experiment, tin slag was mixed with fusion agent in a porcelain crucible and mixed thoroughly. The mixture was introduced into a muffle furnace with heating speed 5 °C/min from room temperature. If the heating had been reached the desired temperature, the temperature was kept constant during pre-determined fusion time. After that, the temperature was lowered to room temperature with a cooling speed 2 °C/min.

The fusion product was then leached using sulfuric acid with varying concentrations and volume for 12 hours. The leaching residue was separated from the supernatant phase using centrifugation and decantation. The residue was then washed with Milli Q water and dried. The Th and U content in the residue was analyzed using high-resolution XRF (x-ray fluorescence) Panalytical X'Pert 3 Powder with Omnia Standard. The recovery (R) of U (decontamination) was calculated using equation 5.

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_E) \times 100\%}{C_n} \quad (5)$$

C₀ and C_E are metal concentrations in tin slag, before and after treatment (fusion-leaching).

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1. Tin Slag Characterization

Tin slag characterization using XRF (x-ray fluorescence) revealed its major components, as shown in Table 1. The results showed that the major components include SiO₂ (29%), CaO (19.5%), TiO₂ (13.5%) and Al₂O₃ (11.8%), while minor components were Nb₂O₅, ZrO₂ and Fe₂O₃. Th (ThO₂) and U content in the tin slag was 0.36% and 480 ppm, respectively.

Characterization using XRD (x-ray diffraction) revealed the amorphous nature of tin slag, as shown in Figure 1. The amorphous phase is relatively easier to fuse and leach, while the results after leaching (without fusion pre-treatment) using 1 M sulfuric acid (pulp density 5 ml/gr) for 12 hours are shown in Table 1. The leaching caused the dissolution of several phases,

for example, Al₂O₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, and P₂O₅. Several phases became enriched, such as CaO, since CaO in the leaching process reacted with sulfuric acid to form insoluble phase CaSO₄ (anhydrite). This was confirmed by XRD (x-ray diffraction) analysis (Figure 1) on the leaching residue, which showed the peak for bassanite mineral (CaSO₄·1/2H₂O), while other relatively inert phases such as SiO₂ and TiO₂ remained amorphous. The leaching of tin slag without fusion pre-treatment did not significantly remove U (only 0.5% leached).

Table 1. Tin slag component before and after leaching treatment (without fusion). L/E is Leached (-) and Enriched (+) fraction of each phase

Phase	Before Leaching	After Leaching	Unit	L/E (%)
Al ₂ O ₃	11.84	4.51	%	61.9
CaO	19.55	22.71	%	16.2
Cr ₂ O ₃	0.54	0.32	%	-40.8
Fe ₂ O ₃	7.27	4.50	%	-38.1
K ₂ O	0.42	0.21	%	-49.5
MnO	0.71	0.47	%	-33.8
Nb ₂ O ₅	1.39	1.18	%	-14.6
Nd ₂ O ₃	0.76	0.57	%	-24.3
P ₂ O ₅	0.78	0.10	%	-87.00
SiO ₂	29.32	19.01	%	-35.2
SnO ₂	1.57	0.76	%	-51.2
ThO ₂	0.36	0.29	%	-18.7
TiO ₂	13.53	10.23	%	-24.4
U	484.80	482.40	ppm	-0.5
V ₂ O ₅	0.29	0.24	%	-18.2
Y ₂ O ₃	0.84	0.66	%	-21.7
ZrO ₂	8.50	7.74	%	-9.0

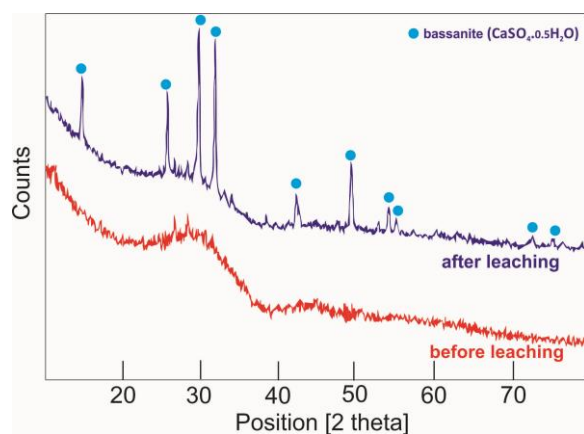


Figure 1. XRD characterization of tin slag before and after leaching without fusion pre-treatment

3.2. Effect of Fusing Agent Molar Ratio

The effect of the molar ratio of the fusing agent added to the tin slag to the U removal was studied from 1 to 6. A constant variable in this study included fusion temperature of 400 °C and fusion time 3 hours. Leaching was carried out on the fusion product for 12 hours using sulfuric acid 1 M, with pulp density 2%, which in the process, U was transferred into supernatant solution. The correlation between fusing molar ratio to the U removal is shown in Figure 2. Based on Figure 2, U removal increase to 29.7% at molar ratio 3 and increasing molar ratio did not cause a significant upgrade in its removal. Further, the molar ratio 5 would be set as optimum value and used in the subsequent experiment.

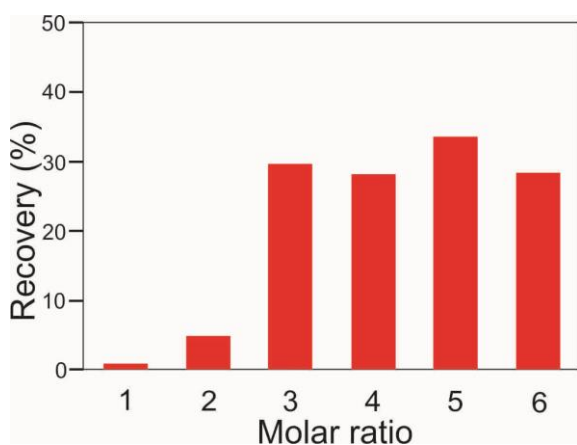


Figure 2. Effect of molar ratio of potassium hydrogen sulfate to the removal of Uranium

3.3. Effect of Fusion Temperature

The effect of fusion temperature to the tin slag decontamination was investigated at 400, 500, 600, and 700 °C, which results are shown in Figure 3. The constant variables in this temperature effect study were molar ratio 5, fusion time 3 hours, while constant leaching parameters were sulfuric acid 1 M, pulp density 0.2 kg/L, and leaching time 12 hours. Based on Figure 3, the decontamination rate decrease if the fusion temperature increased.

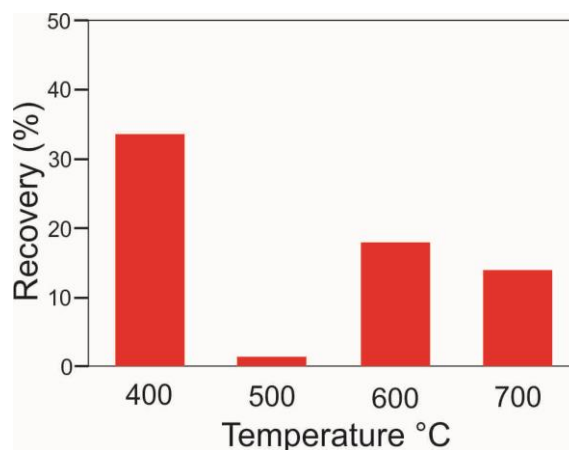


Figure 3. Effect of fusion temperature pre-treatment to the removal of Uranium

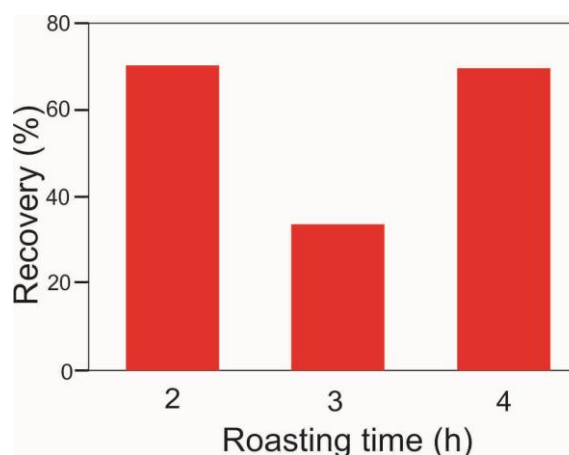


Figure 4. The effect of fusion time to the recovery of Thorium and Uranium

3.4. Effect of Fusion Time

The effect of fusion time was studied for 2, 3, and 4 hours duration at 400 °C. Other constant variables included molar ratio 5, leaching using sulfuric acid 1 M, pulp density 20%, and 12 hours agitation. The results are shown in Figure 4, which shows that the recovery decrease when the fusion time was extended from 2 to 3 hours, and increased back if the fusion time was prolonged to 4 hours.

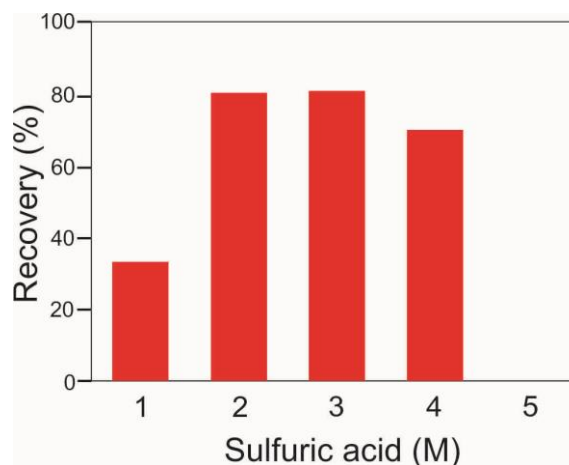


Figure 5. The effect of sulfuric acid concentration in leaching agent on Thorium and Uranium recovery

3.5. The effect of Sulfuric Acid Concentration as Leaching Agent

The effect of sulfuric acid as a leaching agent in U removal from tin slag was studied at constant variable fusion temperature 400 °C, molar ratio 5, and pulp density 0.2 kg/L and leaching time 12 hours. In contrast, sulfuric acid

concentration was varied between 1 and 5 M. The results are shown in Figure 5. Based on the investigation result, the optimum sulfuric acid concentration was 2 M, which gives U removal of 81.5%. A higher concentration of sulfuric acid decreased the recovery of U.

3.6. The Effect of Pulp Density in Leaching Stage

The effect of pulp density to remove U in tin slag after fusion pre-treatment was studied by varying the leaching agent volume from 5 to 20 ml, which was equilibrated with 1 gr of roasted tin slag (0.05 to 0.2 kg/L). A constant variable in this study included fusion temperature 400 °C, molar ratio 5, fusion time 3 hours. During leaching, sulfuric acid concentration and leaching time were kept constant at 2 M and 12 hours, respectively, while the results are depicted in Figure 6. The figure shows the optimum pulp density to be 15 ml/gr, which resulted in U removal of 85.6%. Higher pulp density did not increase the U removal significantly.

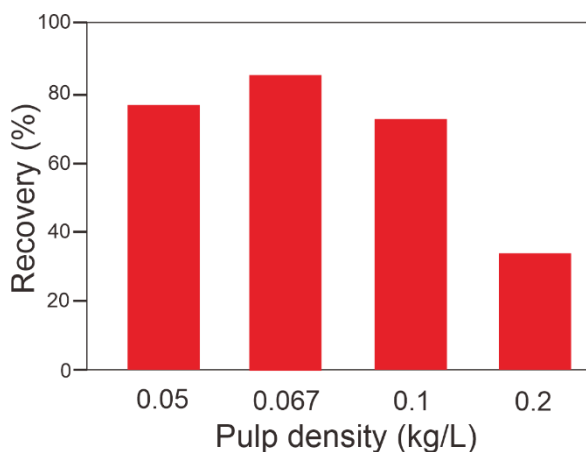


Figure 6. The effect of pulp density to the removal of Uranium

4. CONCLUSIONS

The decontamination of tin slag from Uranium (U) had been carried out using fusion pre-treatment, which was followed by leaching. Potassium hydrogen sulfate had successfully transformed the refractory phase into the soluble phase, which in the leaching stage release both U. However, the higher fusion temperature and the higher concentration of sulfuric acid as leaching agent seemed not beneficial for U removal due to the formation of calcium sulfate during leaching. The optimum condition for removal U was fusion temperature 400 °C, fusion time 2 hours, the molar ratio of potassium hydrogen sulfate to tin slag 5, sulfuric acid concentration 2 M, and pulp density 15 ml/gr.

ACKNOWLEDGEMENT

We would like to express our gratitude to Center for Nuclear Minerals Technology (Pusat Teknologi Bahan Galian Nuklir) - BATAN (PTBGN-BATAN) and PT Timah, Tbk for providing the slag samples and Reviewer(s) for improving this manuscript. This research was funded and supported by Research Unit for Mineral Technology, Indonesian Institute of Sciences FY 2017-2018 under scheme Mandiri Research Project. The main contributor to this work is Erick Prasetyo.

REFERENCES

- [1] J. Emsley, "Uranium: Nature's Building Blocks: An A to Z Guide to the Elements," Oxford, Oxford University Press, pp.476-482, 2001.
- [2] E. S. Craft, A. W. Abu-Qare, M. M. Flaherty, M. C. Garofolo, H. L. Rincavage, and M. B. Abou-Donia, "Depleted and natural uranium: chemistry and toxicological effects," *J Toxicol Env Health Part B: Critical Reviews*, vol. 7, pp. 297–317, 2004.
- [3] EPA, Radionuclide Basics: Thorium, in <https://www.epa.gov/radiation/radionuclide-basics-thorium>, United States Environmental Protection Agency, 2014. accessed Oct 10, 2019.
- [4] A. M. Arogunjo, V. Höllriegel, A. Giussani, K. Leopold, U. Gerstmann, I. Veronese, and U. Oeh, "Uranium and thorium in soils, mineral sands, water and food samples in a tin mining area in Nigeria with elevated activity," *Journal Environmental Radioactivity*, vol. 100, pp. 232–240, 2009.
- [5] A. M. Yusof, M. N. Mahat, N. Omar, and A. K. H. Wood, "Water quality studies in an aquatic environment of disused tin-mining pools and in drinking water," *Ecol Eng*, vol. 16, pp. 405–414, 2001.
- [6] E. Allain, N. Kanari, F. Diot, and J. Yvon, "Development of a process for the concentration of the strategic tantalum and niobium oxides from tin slags," *Minerals Engineering*, vol. 134, pp. 97-103, 2019.
- [7] E. A. Brocchi, and F. J. Moura, "Chlorination methods applied to recover refractory metals from tin slags," *Minerals Engineering*, vol. 21, no. 2, pp. 150-156, 2008.
- [8] I. Gaballah, and E. Allain, "Recycling of strategic metals from industrial slag by a hydro-and pyrometallurgical process," *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 10, pp. 75- 85, 1994.

- [9] B. Munir, S. Permana, A. Amilia, A. Maksum, J. W. Soedarsono, "Initial Study for Cerium and Lanthanum Extraction from Bangka Tin Slag through NaOH and HClO₄ Leaching", *International Conference on Advanced Welding and Smart Fabrication Technologies, MATEC Web Conf.*, pp. 269, 2019.
- [10] N. T. Mudzanapabwe, O. S. Chinyamakobvu, and D. J. Simbi, "In situ carbothermic reduction of a ferro-columbite concentrate in the recovery of Nb and Ta as metal matrix composite from tin smelting slag waste dump," *Materials & Design*, vol. 25, no. 4, pp. 297-302, 2004.
- [11] R. Gustison, "Electric furnace method of beneficiating tantalum-and niobium-containing tin slags and the like," -*US Patent No. 3,721-727*, 1973.
- [12] I. Gaballah, E. Allain, and M. Djona, "Extraction of tantalum and niobium from tin slags by chlorination and carbochlorination," *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 28, no. 3, pp. 59-369, 1997.
- [13] K. Trinopiawan, B. Y. Ani, J. Mellawati, and M. Z. Mubarok, "Rare earth elements leaching from tin slag using acid chloride after alkaline fusion process," *Eksplorium*, vol. 37, no. 1, pp. 41-50, 2016.
- [14] E. Prasetyo, Y. I. Supriyatna, F. Bahfie, and K. Trinopiawan, "Extraction of thorium from tin slag using acidic roasting and leaching method," *AIP Conference Proceeding* 2232, 040008, 2020.



LAPISAN *FLAME SPRAYED* SS430-AL PADA BAJA KARBON: STRUKTUR DAN KETAHANAN OKSIDASI TEMPERATUR TINGGI

Muhammad Rizki Hifdzia Fahmi^a, Bambang Hermanto^b, Sutrisno^a, Toto Sudiro^{b,*}

^aProgram Studi Fisika, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah Jakarta
Jl. Ir H. Juanda No.95, Tangerang Selatan, Indonesia 15412

^bPusat Penelitian Fisika-LIPI

Gedung 440-442, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15343

*E-mail : toto011@lipi.go.id

Masuk tanggal : 30-01-2020, revisi tanggal : 26-07-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-07-2020

Abstrak

Pada penelitian ini, telah dilakukan proses pelapisan serbuk SS430 murni dan SS430-10Al pada substrat baja karbon rendah dengan teknik *flame spray* guna meningkatkan ketahanan material terhadap oksidasi pada temperatur tinggi. Untuk menganalisa ketahanan oksidasi dari lapisan tersebut, material diuji oksidasi pada temperatur 550 °C selama 10 siklus dengan material pembanding baja karbon tanpa pelapisan. Struktur lapisan yang terbentuk pada permukaan sebelum dan sesudah uji oksidasi dianalisa dengan menggunakan XRD (*x-ray diffractometer*) dan SEM-EDX (*scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy*). Analisis XRD lapisan hasil *flame spray* sebelum uji oksidasi menunjukkan bahwa lapisan SS430 murni tersusun atas fasa (Fe-Cr) dan lapisan SS430-10 Al terdiri atas fasa (Fe-Cr) dan Al. Hasil analisis mikrostruktur pada lapisan hasil *flame spray* menunjukkan bahwa dengan penambahan aluminium, lapisan yang terbentuk lebih tebal dan mengikat dengan tingkat porositas yang lebih rendah. Namun, evaluasi oksidasi menunjukkan bahwa lapisan SS430 murni memiliki ketahanan terhadap oksidasi yang lebih baik dibandingkan dengan lapisan SS430-10Al dan substrat tanpa pelapisan.

Kata Kunci: *Flame spray*, SS430, aluminium, baja karbon, oksidasi

Abstract

In this study, the coating process of pure SS430 and SS430-10Al powders on a low carbon steel substrate was carried out using a flame spray technique to increase its resistance against oxidation at high temperatures. The material was oxidized at 550 °C for 10 cycles to investigate the oxidation resistance. As for the comparison, the carbon steel was oxidized without coating. The structure before and after layer was analyzed using XRD (x-ray diffraction) and SEM-EDX (scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy). XRD analysis of the coating before oxidation shows that the pure SS430 layer is composed of (Fe-Cr) phase, and the SS430-10 Al layer consists of (Fe-Cr) and Al phases. The microstructure observed with the addition of aluminum leads to a thicker coating layer with lower porosity and excellent bonding adhesion to the substrate. However, the pure SS430 coating has better oxidation resistance when compared to the SS430-10Al coating and the substrate without layer.

Keywords: *Flame spray, SS430, aluminum, carbon steel, oxidation*

1. PENDAHULUAN

Baja karbon ST41 memiliki kandungan karbon yang rendah, dan memiliki karakteristik mekanik yang baik, serta biaya produksi yang relatif murah. Baja seperti ini sangatlah cocok digunakan untuk berbagai aplikasi, seperti di bidang konstruksi, pabrik, dan aplikasi struktur. Akan tetapi, baja karbon rendah ST41 memiliki

ketahanan terhadap oksidasi yang rendah pada temperatur tinggi [1]. Maka dari itu, bermacam-macam metode pelapisan telah diterapkan untuk melindungi baja karbon, dan salah satu metodenya adalah *thermal spray* [2].

Thermal spray merupakan salah satu dari banyak metode untuk melapisi suatu material dasar dengan material pelapis. Teknik *thermal spray* dapat menghasilkan pelapis yang sangat

baik karena energi panas yang dihasilkan oleh pembakaran bahan bakar yang dialirkan ke bubuk pelapis yang membuatnya menjadi keadaan cair (*molten*) atau semi cair (*semi-molten*) [3]. Tujuan dari dilakukannya *thermal spray* adalah untuk menggabungkan bahan dasar yang memiliki kekakuan dan kekuatan yang diinginkan dengan bahan pelapis yang memiliki sifat yang dibutuhkan pada permukaannya seperti ketahanan korosi, ketahanan aus, konduktivitas listrik atau panas, dan lainnya [4]. Kemudian bahan pelapis yang sudah dalam keadaan cair atau semi cair tersebut ditembakkan ke permukaan substrat sehingga melekat pada area permukaan tersebut dan saling mengikat saat kembali memadat hingga membentuk suatu lapisan [3], [5]. Ketebalan dari lapisan yang dihasilkan *thermal spray* adalah antara 50 hingga 1000 μm [6]. *Flame spray* merupakan salah satu teknik dari *thermal spray* yang menggunakan panas dari gas bahan bakar (biasanya berupa gas asetilen atau propane) dan gas oksigen untuk mencairkan bahan pelapisnya [7]. Teknik ini dapat digunakan untuk bahan pelapis dalam bentuk kawat, batangan, dan serbuk.

Baja tahan karat (*stainless steel*) adalah bahan konstruksi berkinerja tinggi yang menggabungkan kekuatan dan kekakuan dengan ketahanan korosi yang berasal dari tingginya kadar kromium yang dikandungnya [8]. SS430 merupakan suatu paduan logam yang sebagian besar kandungannya adalah unsur Fe dan Cr, dengan kandungan kromium sekitar 17 %, yaberatng dapat diklasifikasikan ke dalam baja tahan karat feritik [9]. Paduan berbahan dasar Fe-Cr ini memiliki ketahanan terhadap oksidasi dan korosi yang baik.

Disisi lain, secara umum unsur Al dapat berperan penting dalam meningkatkan ketahanan oksidasi dan korosi pada temperatur tinggi yang baik dengan membentuk lapisan protektif Al_2O_3 yang bertindak sebagai lapisan pelindung [10]. Dalam berbagai aplikasi, umumnya Al dipadukan dengan unsur lain guna membentuk paduan intermetalik seperti Fe-Al, Cr-Al, Ti-Al, dan lain-lain.

Oleh karena itu pada penelitian ini akan dikembangkan lapisan SS430 dan SS430-10Al pada substrat baja karbon rendah guna meningkatkan ketahanan oksidasinya pada temperatur tinggi. Analisa fasa dan karakterisasi mikrostruktur dilakukan dengan menggunakan XRD (*x-ray diffraction*) dan SEM-EDX (*scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy*).

2. PROSEDUR PERCOBAAN

Substrat yang digunakan pada penelitian ini adalah baja karbon rendah ST41. Proses preparasi sampel dimulai dengan mengebor substrat guna membuat lubang dengan diameter 1 mm, yang akan digunakan untuk menggantung sampel pada saat proses pelapisan nanti, dan sebelum proses pelapisan dilakukan, seluruh permukaan sampel dipoles dengan menggunakan kertas ampelas SiC dan diikuti dengan pembersihan sampel menggunakan *ultrasonic cleaning*, serta proses *sand blasting* pada permukaan sampel.

Kemudian substrat dikenai *flame spray* dengan serbuk komersil SS430 dan SS430-10Al dengan jarak antara pistol *flame spray* dan substrat sejauh 20 cm. Untuk tiap sisi pada 4 buah substrat digunakan 10 gram serbuk. Sedangkan untuk sampel SS430-10 Al, untuk tiap sisi pada 4 substrat digunakan serbuk SS430 sebanyak 9 gram dan 1 gram serbuk Al murni.

Alat *flame spray* yang digunakan pada penelitian ini adalah Metallisation MK47 Flame Spray System, UK dengan Asetilen (C_2H_2 , *ultra high purity grade*) dan Oksigen (O_2 , *ultra high purity grade*) sebagai gas bahan bakar dan angin kompresor sebagai gas pembawa dengan tekanan gas oksigen (O_2) 2 bar, gas asetilen (C_2H_2) 1 bar, dan angin kompresor 1,5 bar, dimana proses pelapisan dilakukan pada seluruh sisi substrat.

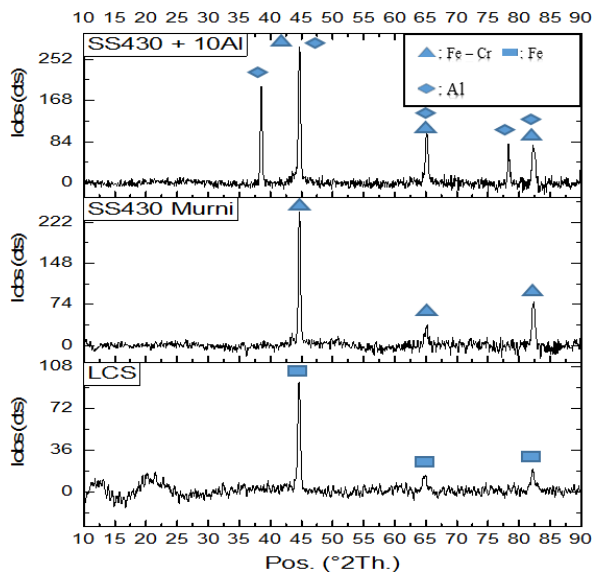
Pengujian ketahanan oksidasi pada temperatur tinggi dilakukan pada temperatur 550 $^\circ\text{C}$ selama 10 siklus dengan sampel pembanding adalah baja karbon rendah tanpa pelapisan. Satu siklus pengujian terdiri atas proses oksidasi pada temperatur 550 $^\circ\text{C}$ selama 20 jam dan pendinginan pada temperatur ruang selama 4 jam. Dimensi dan massa sampel sebelum pengujian, serta perubahan massa sampel pada setiap siklus diukur dengan menggunakan caliper dan timbangan digital dengan derajat ketelitian 0,01 mg. Data-data tersebut selanjutnya diplot menjadi kurva laju oksidasi untuk tiap sampel dengan mengukur pertambahan massa sampel dibagi dengan luas permukaan awal dari sampelnya pada tiap siklus.

Analisa XRD (*x-ray diffraction*) dilakukan dengan menggunakan Rigaku SmartLab untuk mengidentifikasi fasa yang terbentuk pada pelapis dan untuk menganalisa apakah ada unsur pengotor yang terbentuk. Sampel yang telah dianalisa kemudian diresin, dipotong dan dipolis hingga *mirror finishing* guna analisa lebih lanjut dengan menggunakan SEM-EDX (*scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy*) untuk mengobservasi morfologi dan analisa elemen.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisa Fasa dan Mikrostruktur Lapisan SS430 Murni dan SS430-10Al

Gambar 1 menunjukkan pola difraksi sinar-x baja karbon rendah, lapisan SS430 murni, dan lapisan SS430-10Al yang dideposisikan pada permukaan baja karbon rendah dengan teknik *flame spray*.

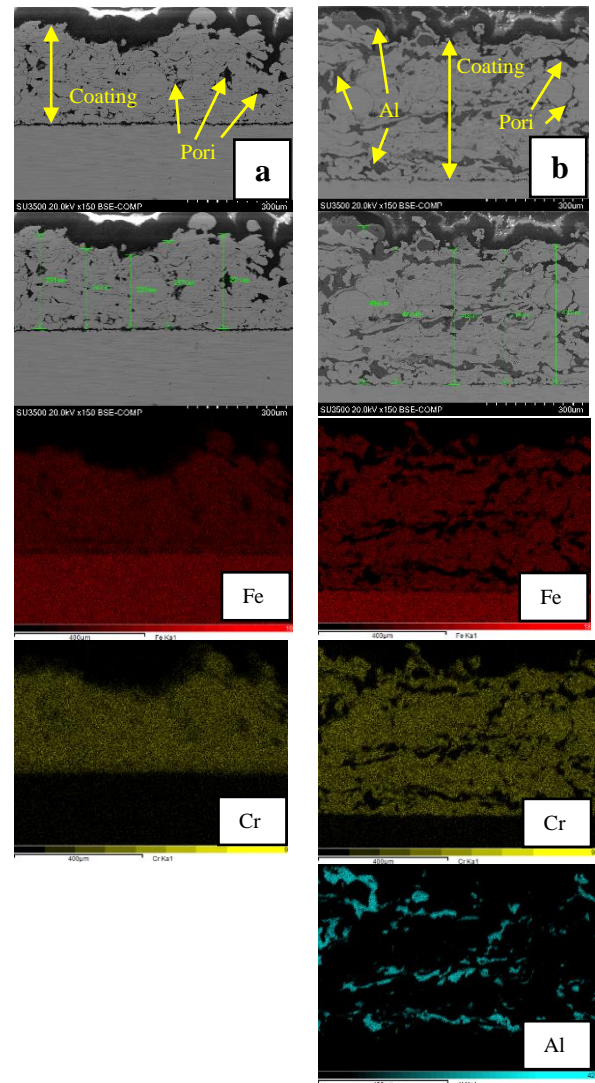


Gambar 1. Pola difraksi sinar-x (a) baja karbon rendah, (b) lapisan SS430 murni dan (c) lapisan SS430-10 Al pada permukaan baja karbon rendah dengan teknik *flame spraying*

Hasil analisa menunjukkan bahwa fasa yang terdeteksi pada baja karbon rendah adalah fasa Fe yang merupakan penyusun utama dari baja karbon rendah [1]. Lalu pada lapisan SS430 murni terdeteksi hanya satu fasa yang dominan, yaitu fasa Fe-Cr. Hal ini dikarenakan kandungan unsur dari serbuk SS430 yang sebagian besar terdiri dari unsur Fe dan Cr [9]. Dari Gambar 1 juga dapat dilihat bahwa unsur penyusun lapisan tidak mengalami oksidasi saat proses pelapisan sehingga tidak terdeteksi fasa pengotor apapun. Sedangkan pada lapisan SS430-10Al dapat dilihat bahwa lapisan tersebut tersusun atas dua fasa, yaitu fasa Fe-Cr dari serbuk SS430, dan fasa Al dari serbuk alumunium. Elemen penyusun lapisan tidak membentuk paduan intermetalik. Munculnya fasa Al ini menunjukkan bahwa pada saat proses pelapisan, serbuk Al ini tidak berpadu dengan serbuk SS430 sehingga XRD (*x-ray diffraction*) mendeteksi masing-masing fasa tersebut berdiri sendiri-sendiri [11]. Seperti halnya pada lapisan SS430 murni, pada baja karbon tidak terdapat fasa pengotor yang terdeteksi.

Gambar 2 menunjukkan mikrostruktur penampang lintang dan distribusi elemen penyusun lapisan SS430 murni dan SS430-10 Al

yang dideposisikan pada permukaan baja karbon dengan teknik *flame spraying* dianalisa dengan menggunakan SEM-EDX (*scanning electron microscopy-energy dispersive x-ray spectroscopy*).



Gambar 2. Hasil analisis dengan SEM-EDX menunjukkan mikrostruktur dan distribusi masing-masing unsur pada lapisan (a) SS430 murni dan (b) SS430-10 Al

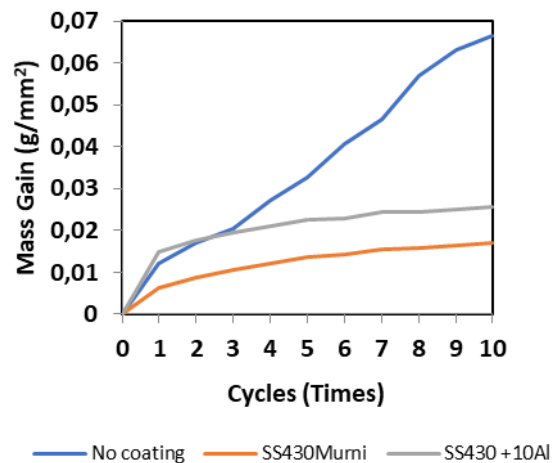
Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa hasil *flame spray* lapisan SS430 murni dan SS430-10 Al terdposisi dengan baik. Analisa penampang lintang menunjukkan bahwa lapisan SS430 murni yang terbentuk memiliki ketebalan yang tidak merata, dengan rata-rata ketebalan lapisan adalah 264 µm. Dari hasil SEM juga dapat dilihat bahwa terdapat pori dan celah di antara pelapis dan substratnya. Hal ini terjadi karena teknik *flame spray* dapat menghasilkan mikrostruktur lapisan dengan ukuran butir dan pori yang relatif besar, serta dapat menyebabkan munculnya retak yang lebih panjang jika dibandingkan dengan teknik *thermal spray* yang lainnya [7]. Selain itu, hal tersebut juga dimungkinkan karena pada jarak tembak 20 cm, serbuk SS430 yang akan

dilapiskan tidak mencair (*melting*) seluruhnya sehingga menghasilkan sejumlah pori. Keberadaan pori ini dapat menyebabkan munculnya retak yang dapat berdampak pada lemahnya daya ikat lapisan [12]. Sedangkan pada lapisan SS430 dengan penambahan 10 Al terlihat bahwa lapisan yang terbentuk memiliki dua kontras warna yang berbeda yang menandakan terdapat dua fasa yang berbeda pada lapisan tersebut. Penambahan serbuk Al menghasilkan lapisan yang terdeposisi pada permukaan substrat menjadi lebih tebal dengan ketebalan rata-rata 437 μm . Hal ini terjadi karena densitas dari Al yang lebih rendah dari unsur penyusun utama SS430 sehingga dengan massa yang sama, volume dari serbuk SS430-10Al menjadi lebih banyak [13]. Dari hasil tersebut juga dapat dilihat bahwa dengan penambahan serbuk Al membuat pelapis lebih mengikat dengan substrat yang ditunjukkan dengan celah (*gap*) yang lebih sempit di antara substrat dan pelapis, serta jumlah pori yang lebih sedikit. Hal ini mungkin disebabkan oleh aluminium yang memiliki temperatur cair yang lebih rendah (660 $^{\circ}\text{C}$), ketika dideposisikan dengan jarak tembak 20 cm, serbuk Al dapat mencair lebih sempurna dibandingkan serbuk SS430, sehingga dapat menempel dengan baik dan berperan sebagai material pengikat antara lapisan dan substrat, serta dapat mengurangi porositas lapisan [12].

Dari Gambar 2 juga dapat dilihat hasil karakterisasi EDX yang difokuskan untuk menganalisa distribusi elemen penyusun utama SS430 dan aluminium pada lapisan yang dideposisikan pada permukaan baja karbon. Seperti ditunjukkan pada Gambar 2(a), unsur Fe dan Cr terlihat tersebar secara merata pada lapisan SS430 murni. Hasil ini juga mendukung hasil karakterisasi XRD yang menunjukkan bahwa lapisan yang terbentuk tersusun atas fasa Fe-Cr. Sedangkan pada Gambar 2(b) dapat dilihat bahwa distribusi unsur Fe, Cr dan Al pada lapisan SS430 dengan penambahan 10 Al tidak merata. Pada beberapa lokasi terjadi kekosongan unsur Fe dan Cr, namun mengandung atau terdapat unsur Al. Hal ini juga mendukung hasil karakterisasi XRD yang menunjukkan bahwa fasa Fe-Cr dan Al tidak bereaksi antara satu sama lainnya, namun masih berdiri sendiri-sendiri sesuai dengan fasa penyusunnya. Hal ini terjadi disebabkan oleh kurangnya energi panas yang dihasilkan pada saat pembakaran (proses deposisi lapisan) untuk membentuk fasa intermetalik yang diharapkan [14].

3.2. Kurva Laju Oksidasi

Gambar 3 menunjukkan kurva laju oksidasi lapisan SS430 murni dan SS430-10 Al setelah diekspos pada temperatur 550 $^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus, dengan material pembanding baja karbon rendah tanpa pelapis.

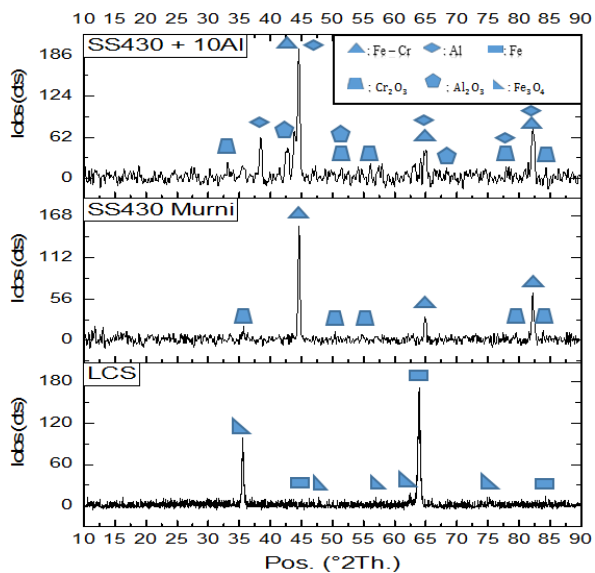


Gambar 3. Kurva laju pertambahan massa per satuan luas permukaan pada baja karbon rendah, SS430 dan SS430-10 Al setelah uji oksidasi pada $T = 550^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus

Dari kurva laju oksidasi pada Gambar 3 dapat dilihat bahwa terjadi pertambahan massa persatuan luas permukaan untuk masing-masing material yang disebabkan oleh pembentukan oksida selama uji oksidasi. Baja karbon rendah tanpa pelapis memiliki pertambahan massa persatuan luas permukaan paling besar yang mengindikasikan bahwa material ini memiliki ketahanan oksidasi paling rendah karena sebagian elemen penyusunnya teroksidasi pada temperatur 550 $^{\circ}\text{C}$ membentuk oksida Fe yang tidak protektif [1]. Sementara itu, pelapisan SS430 murni dan SS430-10Al dapat meningkatkan ketahanan oksidasi baja karbon rendah pada temperatur tinggi. Hasil kurva laju oksidasi di atas menunjukkan bahwa material baja karbon rendah dengan lapisan SS430 murni memiliki pertambahan massa paling kecil dibandingkan dengan lapisan SS430 dengan penambahan 10 Al. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa lapisan SS430 murni memiliki ketahanan oksidasi yang paling baik jika dibandingkan dengan baja karbon rendah dengan penambahan 10 Al dapat menurunkan ketahanan oksidasi lapisan SS430 murni.

3.3. Analisa Fasa dan Struktur Mikro Lapisan SS430 Murni dan SS430-10Al Setelah Uji Oksidasi

Gambar 4 menunjukkan pola difraksi sinar-x baja karbon rendah, lapisan SS430 murni dan lapisan SS430-10Al setelah uji oksidasi pada temperatur 550 $^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus.



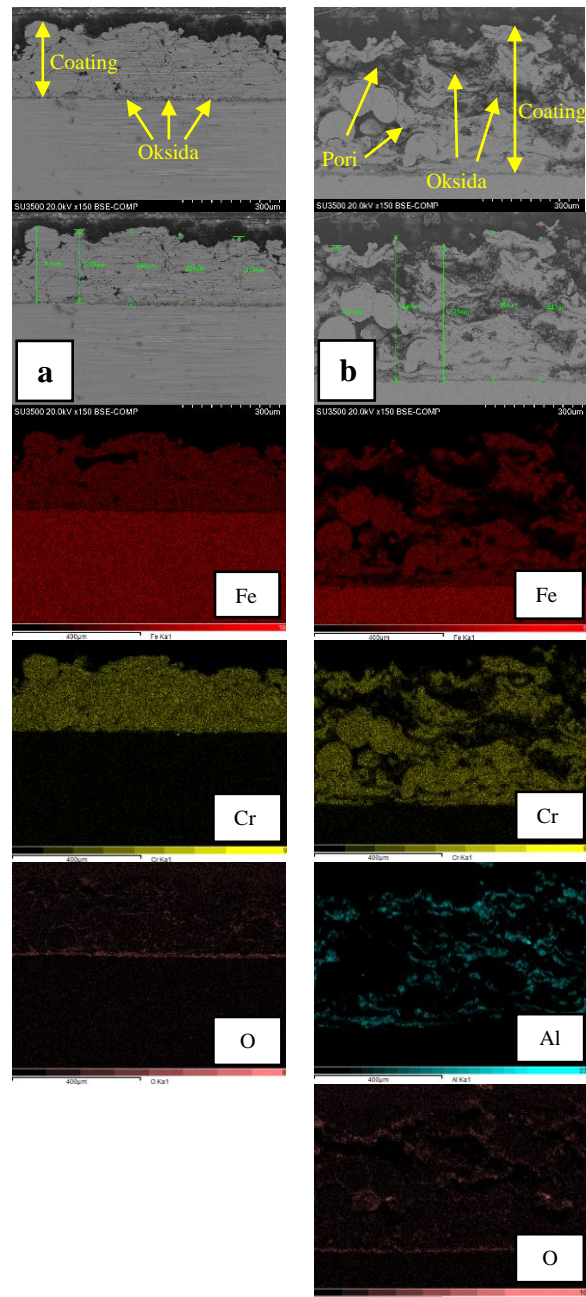
Gambar 4. Pola difraksi sinar-x pada (a) baja karbon rendah, (b) lapisan SS430 murni dan (c) lapisan SS430-10 Al setelah uji oksidasi pada $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa pada ketiga material terbentuk fasa baru setelah uji oksidasi. Pada baja karbon rendah terbentuk Fe_3O_4 yang terbentuk karena oksigen bereaksi dengan unsur Fe yang dikandung baja karbon [1]. Lalu pada lapisan baja ferritik SS430 murni membentuk khromium oksida (Cr_2O_3) yang merupakan lapisan protektif oksida yang dapat berperan sebagai pelindung pada temperatur tinggi [15]. Pembentukan oksida ini terjadi karena pada temperatur tinggi, unsur Cr yang terkandung pada SS430 bereaksi dengan oksigen membentuk Cr_2O_3 . Sedangkan pada lapisan SS430-10 Al, setelah uji oksidasi pada temperatur $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus, analisa XRD mendeteksi pembentukan khromium oksida (Cr_2O_3) dan aluminium oksida (Al_2O_3) pada lapisan SS430-10Al akibat oksidasi unsur Cr dan Al penyusun lapisan yang reaktif terhadap oksigen.

Gambar 5 menunjukkan mikrostruktur penampang melintang dan distribusi elemen penyusun lapisan SS430 murni dan SS430-10 Al yang dideposisikan pada permukaan baja karbon setelah uji oksidasi pada temperatur $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus yang dianalisa dengan menggunakan SEM-EDX.

Hasil analisa morfologi pada Gambar 5 menunjukkan bahwa setelah pengujian selama 10 siklus pada temperatur $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, lapisan SS430 murni memiliki mikrostruktur yang lebih rapat dan homogen dibandingkan lapisan SS430-10 Al. Retakan dan pori dengan ukuran yang cukup besar ditemukan pada lapisan dengan penambahan 10 Al, dimana struktur ini tidak ditemukan pada material sebelum uji oksidasi. Dari Gambar 5 juga dapat dilihat adanya kontras warna yang mengidentifikasi adanya

perbedaan komposisi, terutama dapat dilihat pada *interface* antara lapisan dan substrat pada Gambar 5(a) dan 5(b), serta juga dapat dijumpai pada permukaan dan lapisan SS430 dengan penambahan 10 Al.



Gambar 5. Hasil SEM-EDX menunjukkan mikrostruktur dan distribusi unsur pada lapisan (a) SS430 murni dan (b) SS430-10 Al setelah uji oksidasi pada $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ selama 10 siklus

Untuk mengetahui lebih lanjut elemen penyusun pada area atau lokasi dengan kontras warna yang berbeda tersebut, dapat dilihat hasil analisa EDX lapisan SS430 murni seperti pada Gambar 5(a) menunjukkan bahwa unsur Fe dan Cr terdistribusi secara merata pada lapisan. Distribusi oksigen tidak dapat dilihat dengan jelas pada bagian lapisan terluar, namun dapat

dideteksi cukup jelas pada *interface* antara lapisan dan substrat. Hal ini mengindikasikan bahwa Cr₂O₃ yang terbentuk dan terdeteksi dari analisa XRD seperti ditunjukkan pada Gambar 4(b) sangat tipis, sehingga sulit dideteksi dengan SEM-EDX, hal ini diperkuat dengan rendahnya puncak difraksi Cr₂O₃.

Lain halnya dengan distribusi oksigen pada *interface* lapisan dan substrat, dimana pada lokasi tersebut juga teridentifikasi adanya distribusi Fe, menunjukkan bahwa terbentuk oksida Fe pada *interface* tersebut. Hal ini sangat mungkin terjadi karena seperti ditunjukkan pada hasil analisa SEM (Gambar 2(a)), sebelum oksidasi terdapat celah antara lapisan SS430 murni dan baja karbon rendah, dimana ada potensi oksigen terperangkap pada lokasi tersebut, sehingga pada saat dilakukan uji oksidasi pada temperatur tinggi, oksidasi pada *interface* terjadi yang menyebabkan elemen Fe yang berasal dari substrat bereaksi dengan oksigen membentuk oksida Fe pada *interface* tersebut.

Sedangkan analisa SEM-EDX pada Gambar 5(b) menunjukkan bahwa pada daerah berwarna gelap keabuan disekitar pori pada lapisan SS430-10Al dan *interface* antara lapisan dan substrat dapat diidentifikasi distribusi Al, Cr dan O, yang menunjukkan bahwa sebagian elemen tersebut baik Al dan Cr telah teroksidasi membentuk Al₂O₃ dan Cr₂O₃ atau campuran antara kedua oksida tersebut, seperti ditunjukkan pada hasil analisa XRD pada Gambar 4(c). Pembentukan pori pada lapisan ini mungkin berkaitan dengan keberadaan Al yang tetap pada fasa originalnya setelah proses pelapisan. Pada proses pelapisan dengan teknik *flame spray*, serbuk Al diharapkan dapat bereaksi dengan serbuk SS430 membentuk paduan baru yaitu fasa intermetalik yang memiliki karakteristik mekanik dan ketahanan oksidasi pada temperatur tinggi yang baik. Namun, ternyata paduan intermetalik ini tidak terbentuk dan masing-masing serbuk masih berada pada fasa originalnya karena tidak dilakukan proses pemanasan lebih lanjut, seperti annealing pada temperatur tertentu [1]. Karena titik leleh dari alumunium yang relatif rendah yaitu sekitar 660 °C dibandingkan SS430 murni menyebabkan alumunium pada pelapis dimungkinkan dalam keadaan *semi-molten* saat dilakukan pengujian pada temperatur 550 °C, sehingga membuatnya menjadi tidak stabil dan memungkinkan untuk bergerak dan menghasilkan pori yang diinisiasi pada *interface* antara SS430 dan Al. Pori ini dimungkinkan semakin besar dengan meningkatnya waktu pengujian oksidasi. Perubahan mikrostruktur ini menyebabkan terbentuknya celah atau retak baik

pada lapisan dan *interface* antara lapisan dan substrat. Oksigen menjadi lebih mudah berdifusi ke dalam yang menyebabkan elemen penyusun lapisan dan baja karbon rendah menjadi lebih mudah teroksidasi, membentuk oksida Al, Cr pada lapisan dan oksida Fe pada *interface* lapisan dan substrat [12]. Pembentukan oksida ini menyebabkan pertambahan masa lapisan SS430 dengan penambahan 10 Al menjadi lebih tinggi dibandingkan dengan lapisan SS430 murni, sepanjang siklus oksidasi.

Di samping itu, jika pada temperatur pengujian tersebut elemen Al tidak meleleh, Ellingham diagram yang menunjukkan hubungan antara energi bebas pembentukan oksida logam dan temperatur mengindikasikan bahwa Al memiliki tingkat kemudahan teroksidasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan elemen Fe, dan Cr. Berdasarkan diagram tersebut, oksida yang paling tidak stabil berada di bagian paling atas diagram, sedangkan oksida paling stabil dan mudah terbentuk berada di bagian paling bawah [16]. Pada diagram tersebut dapat dilihat bahwa kurva pembentukan oksida Fe₃O₄ lebih tinggi dibandingkan dengan kurva pembentukan Cr₂O₃ dan Al₂O₃ dengan estimasi besarnya energi bebas pembentukan masing-masing oksida tersebut pada temperatur 550 °C, seperti ditunjukkan pada persamaan reaksi berikut:



Persamaan 1 memiliki nilai energi bebas pembentukan yang lebih negatif dibandingkan dengan persamaan 2 dan 3, yang berarti bahwa pembentukan oksida Al lebih potensial terjadi dibandingkan dengan oksida Cr₂O₃ dan Fe₃O₄. Pada saat dilakukan penambahan Al pada pelapis memungkinkan oksida yang terbentuk lebih banyak dan memiliki pertambahan massa pada sampel lapisan SS430 dengan penambahan 10Al lebih tinggi jika dibandingkan pelapis tanpa penambahan Al.

Sehingga berdasarkan hasil pada penelitian di atas diperoleh bahwa lapisan SS430 murni memiliki ketahanan yang paling baik untuk meningkatkan ketahanan oksidasi temperatur tinggi baja karbon rendah. Pada penelitian selanjutnya diharapkan ada pertimbangan saat penambahan Al pada serbuk baja guna meningkatkan ketahanan oksidasi. Hal ini memerlukan modifikasi proses untuk menghasilkan paduan intermetalik yang secara umum memiliki sifat dan ketahanan oksidasi-korosi temperatur tinggi yang baik.

4. KESIMPULAN

Pada penelitian ini, pelapis SS430-Al hasil *flame spray* telah berhasil dideposisikan pada permukaan baja karbon rendah. Analisa laju oksidasi pada temperatur 550 °C selama 10 siklus menunjukkan bahwa pelapis SS430-Al dapat meningkatkan ketahanan oksidasi baja karbon rendah secara signifikan. Pelapis SS430 murni memberikan proteksi yang lebih baik terhadap degradasi oksidasi dibandingkan dengan pelapis SS430 dengan penambahan 10Al. Hasil analisa penampang lintang lapisan SS430 menunjukkan bahwa tidak terjadi perubahan mikrostruktur yang signifikan antara lapisan sebelum dan sesudah oksidasi. Hal ini menunjukkan bahwa lapisan SS430 murni memiliki ketahanan yang sangat baik terhadap oksidasi pada temperatur 550 °C.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didanai oleh Program DIPA PPF-LIPI 2019. Segala fasilitas untuk menunjang pelaksanaan penelitian ini disediakan oleh P2 Fisika-LIPI. Kontributor utama dalam penulisan makalah ini adalah Toto Sudiro.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. Sudiro, A. I. J. Hia, Cisanto, dan D. Aryanto, "High temperature cyclic oxidation resistance of 50Cr-50Al coatings mechanically alloyed on low carbon steel," *J. Alloys Compd.*, vol. 732, pp. 655–665, 2018.
- [2] R. Jamshidi, O. Bayat, dan A. Heidarpour, "Tribological and corrosion behavior of flame sprayed Al-10 wt% Ti₃SiC₂ composite coating on carbon steel," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 358, pp. 1–10, 2018.
- [3] G. E. Timuda, B. Hermanto, dan T. Sudiro, "Study of flame spray coated Fe-Al using N₂ as a gas carrier," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1191, 2019.
- [4] B. Fotovvati, N. Namdari, dan A. Dehghanhadikolaei, "On coating techniques for surface protection: A review," *J. Manuf. Mater. Process.*, vol. 3, no. 28, p. 1-22, 2019.
- [5] S. Amin dan H. Panchal, "A review on thermal spray coating processes," *Int. J. Curr. Trends Eng. Res. (IJCTER)*, vol. 2, no. 4, pp. 556–563, 2016.
- [6] M. A. Zavareh, A. A. D. M. Sarhan, P. A. Zavareh, B. A. Razak, dan S. Kakoei, "Fundamentals and applications of thermal spray coating," *Can. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 5, pp. 1–11, 2017.
- [7] B. Uyulgan, E. Dokumaci, E. Celik, I. Kayatekin, N. F. A. Azem, I. Ozdemir, dan M. Toparli "Wear behaviour of thermal flame sprayed FeCr coatings on plain carbon steel substrate," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 190, pp. 204–210, 2007.
- [8] L. Gardner, "Stability and design of stainless steel structures – Review and outlook," *Thin-Walled Struct.*, vol. 141, pp. 208–216, 2019.
- [9] M. Cortie dan M. du Toit, "Stainless steels ferritic," *Ref. Modul. Mater. Sci. Mater. Eng.*, pp. 1–4, 2016.
- [10] P. G. Sheasby and R. Pinner, "*The Surface Treatment and Finishing of Aluminium and its Alloys*," 6th edition., Ohio: ASM International, 2001.
- [11] A. E. Fath, Irmaniar, D. Aryanto, S. A. Saptari, dan T. Sudiro, "High temperature oxidation of Fe-Cr-Al coatings prepared by flame spray technique," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1204, 2019.
- [12] O. Redjidal, B. Zaid, M. S. Tabti, K. Henda, dan P. C. Lacaze, "Characterization of thermal flame sprayed coatings prepared from FeCr mechanically milled powder," *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 213, no. 5, pp. 779–790, 2013.
- [13] R. Y. Sundawa, D. Aryanto, A. S. Wismogroho, dan T. Sudiro, "Microstructure and phase composition of Fe-B-Al coatings on low carbon steel prepared by using mechanical alloying technique," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 755, 2017.
- [14] B. Liu, Q. Yang, dan Y. Wang, "Interaction and intermetallic phase formation between aluminum and stainless steel," *Results Phys.*, vol. 12, pp. 514–524, 2018.
- [15] V. F. C. Lins, M. M. R. Castro, R. Z. Domingues, dan T. Matencio, "High temperature cyclic oxidation resistance of iron chromium base alloys," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 334–340, 2010.
- [16] J. H. E. Jeffes, "Ellingham diagrams," in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition)*, London: Elsevier Ltd, 2001, pp. 2751–2753.



KARAKTERISTIK FISIK DAN KONDUKTIVITAS SPESIFIK BATAS BUTIR DARI ELEKTROLIT PADAT GADOLINIUM CERIA (GC) UNTUK APLIKASI SEL BAHAN BAKAR OKSIDA PADAT TEMPERATUR MENENGAH

Agung Nugroho* dan Syoni Soepriyanto

Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10 Bandung, Indonesia 40132

*E-mail : agung.x6@gmail.com

Masuk tanggal : 07-06-2019, revisi tanggal : 26-07-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-07-2020

Abstrak

Pada penelitian ini, serbuk elektrolit padat dengan komposisi $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}Nd_xO_{1,9}$ dibuat dengan variasi $x = 0; 0,025; 0,05; \text{ dan } 0,075$. Serangkaian percobaan dilakukan untuk menghasilkan elektrolit padat dengan ukuran butir mencapai skala nanometer (nm). Percobaan-percobaan ini diawali dengan preparasi serbuk elektrolit menggunakan metode *sol-gel* dengan prekursor berupa nitrat tanah jarang. Material untuk pengujian dibuat dalam bentuk pelet dengan dimensi 1 cm dengan cara kompaksi dengan gaya 40 kN untuk menghasilkan pelet basah. Selanjutnya, proses *sintering* dilakukan terhadap pelet basah dengan variasi temperatur yaitu 1200, 1300 dan 1400 °C dengan waktu penahanan selama 5 jam. Perubahan dimensi dari pelet sebelum dan sesudah *sintering* diukur untuk menentukan nilai densitas relatif dari setiap pelet. Pengujian EIS (*electronic impedance spectroscopy*) dilakukan pada rentang temperatur 350-600 °C pada selang pengukuran 50 °C dan frekuensi 2 MHz-20 Hz. Data-data impedansi kemudian dimodelkan dan dilakukan simulasi *fitting* dengan bantuan paket program Zview. Beberapa pelet elektrolit hasil *sintering* pun dianalisis dengan menggunakan XRD (*x-ray diffractometer*) dan SEM (*scanning electron microscopy*) untuk mendapatkan karakteristik fisik dari elektrolit padat hasil *sintering*. Hasil penelitian menunjukkan bahwa metode *sol-gel* telah berhasil membuat elektrolit padat dengan ukuran butir rata-rata sebesar ± 500 nm. Struktur kristal yang dihasilkan dari pelet hasil proses *sintering* berupa *cubic fluorite*. Terakhir, dalam tulisan ini juga dibahas mengenai hubungan struktur mikro hasil sintesis dengan konduktivitas ionik batas butir dari 2 struktur mikro yang berbeda.

Kata Kunci: Gadolinium ceria (GC), elektrolit padatan, sel bahan bakar oksida padat

Abstract

In this study, solid electrolyte powder with a composition of $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}Nd_xO_{1,9}$ was made with variations of $x = 0; 0.025; 0.05; \text{ and } 0.075$. A series of experiments were carried out to produce solid electrolytes with grain sizes reaching a nanometer scale (nm). These experiments began with electrolyte powder preparation using the sol-gel method with a precursor in rare earth nitrate. The test samples were made in pellets with dimensions of 1 cm by composting with a force of 40 kN to produce wet pellets. Furthermore, the sintering process is carried out on wet pellets with temperature variations of 1200, 1300, and 1400 °C with a holding time of 5 hours. Changes in dimensions of pellets before and after sintering are measured to determine the value of the relative density of each sample. EIS (electrochemical impedance spectroscopy) testing using an impedance analyzer is carried out in a temperature range of 350-600 °C at a measurement interval of 50 °C and a frequency of 2 MHz-20 Hz. Impedance data is then modeled by fitting simulations methods by using the Z-view program package. Some electrolytic pellets synthesized were analyzed using XRD (x-ray diffractometer) and SEM (scanning electron microscopy) to obtain the physical characteristics of the solid electrolyte. The results showed that the sol-gel method had succeeded in making solid electrolytes with an average grain size of ± 500 nm. The crystal structure produced from pellets resulting from the sintering process is cubic fluorite. In the end, this paper will also discuss the relationship between the microstructure of the synthesis results with the boundary ionic conductivity of 2 different microstructures.

Keywords: Gadolinium ceria (GC), solid electrolyte, solid oxide fuel cell

1. PENDAHULUAN

Sumber daya energi alternatif yang dapat menghasilkan listrik dengan efisien dan ekonomis, menjadi topik penting dunia abad ke-21 karena kebutuhan energi dunia yang selalu meningkat. Untuk itu, sel bahan bakar, khususnya sel bahan bakar oksida padat (*solid oxide fuel cell*, SOFC), menjadi nitrat dalam menyediakan energi alternatif. SOFC dapat memproduksi listrik dengan efisiensi yang tinggi >70% tanpa menghasilkan emisi gas rumah kaca. Komponen utama dari devais ini terdiri dari tiga bagian yang semuanya dalam bentuk padatan, yaitu anoda, katoda, dan elektrolit. Diantara ketiganya, elektrolit memainkan peranan penting dalam menentukan kinerja devais ini.

Temperatur operasi yang tinggi (800-1000 °C) yang digunakan untuk mengaktifasi elektrolit padat dalam SOFC, merupakan masalah utama dalam operasional devais elektrokimia ini. Dalam upaya menurunkan temperatur operasi menuju temperatur menengah (450-700 °C), berbagai metode diperlukan mulai dari pencarian elektrolit padat alternatif, modifikasi komposisi, mikrostruktur, hingga pembuatan elektrolit padat lapisan tipis.

YSZ (*yttria stabilized zirconia*) telah dikenal secara luas sebagai sistem elektrolit padat yang digunakan dalam komponen elektrolit dalam berbagai devais elektrokimia, mulai dari sensor, SOFCs, hingga SOECs (*solid oxide electrolyte cells*). Meskipun begitu, pada temperatur yang lebih rendah, konduktivitas ionik elektrolit padat YSZ menurun sehingga belum dapat digunakan untuk aplikasi temperatur menengah.

Elektrolit padat berbasis GC (gadolinium ceria), menjadi kandidat kuat dan berpotensi untuk dijadikan alternatif YSZ untuk mengatasi masalah konduktivitas ionik yang rendah. Melalui penambahan dopan Nd_2O_3 yang memiliki kation dengan ukuran ion yang serupa dengan Ce^{4+} , Fu dan Chen [1] berhasil membuat NDC (*neodymium doped ceria*) dengan konduktivitas sebesar $4,615 \times 10^{-2}$ S/cm pada 800 °C, dimana telah memenuhi nilai minimum untuk dapat digunakan sebagai komponen elektrolit. Lebih lanjut, modifikasi mikrostruktur dengan melakukan pendekatan metode sintesis sistem elektrolit padat menuju ukuran nano dan pembuatan elektrolit padat dalam bentuk lapisan tipis, dipercaya dapat meningkatkan performa kelistrikan dari sistem elektrolit padat yang digunakan [2]. Pada penelitian ini, akan dibahas pengaruh penambahan variasi dopan Nd^{3+} terhadap karakteristik fisik dan konduktivitas ionik spesifik batas butir dari elektrolit padat

berbasis GC pada serbuk dengan rumus kimia $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{Nd}_x\text{O}_{1,9}$.

2. PROSEDUR PERCOBAAN

2.1. Preparasi Sampel

Untuk melihat pengaruh dopan Nd^{3+} terhadap karakteristik fisik dan elektrik dari elektrolit padatan GC (gadolinium ceria), serbuk dengan komposisi $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{Nd}_x\text{O}_{1,9}$ dibuat dengan teknik *doping* ganda [13] variasi x (at%) = 0; dan *multidoping* [11] dengan variasi x (at%) = 0,025; 0,05; dan 0,075. Sintesis serbuk dilakukan dengan metode *sol-gel* dengan prekursor berasal dari nitrat tanah jarang seperti $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Serbuk kemudian ditimbang secara stoikiometrik sesuai komposisi yang ingin dibuat. Kemudian prekursor dilarutkan dengan aquades dan dicampur dengan asam sitrat sebagai katalis. Larutan selanjutnya dipanaskan pada temperatur 90 °C di atas *hot plate* dengan bantuan *magnetic stirrer* hingga larutan membentuk gel. Setelah itu, gel dikeringkan dalam oven pada temperatur 110 °C selama 24 jam dan kemudian dikalsinasi pada temperatur 600 °C selama 2 jam.

Serbuk hasil kalsinasi selanjutnya dicampur dengan binder PVA (polivinil alkohol) sebanyak 3% berat dan kemudian dikompaksi menggunakan *dies* berdiameter 10 mm dengan beban 40 kN hingga terbentuk pelet silinder. Dimensi pelet diukur dan kemudian pelet dilakukan proses *sintering* di dalam *muffle furnace*. Temperatur *sintering* divariasikan mulai dari 1200, 1300, dan 1400 °C dengan waktu penahanan selama 5 jam. Dimensi dan massa dari masing-masing sampel sebelum *sintering* dan sesudahnya, diukur untuk mendapatkan karakteristik rapat massa dari setiap sampel.

2.2. Karakterisasi Sampel

Pengujian EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) untuk mengetahui karakteristik listrik dari elektrolit padat GC dilakukan menggunakan *impedance analyzer* (Agilent E4980A/AL). Elektroda standar dalam penelitian ini berupa pasta perak yang dibuat dengan metode *screen printing* pada kedua sisi pelet elektrolit padatan. Pasta perak yang sudah terlapis pada permukaan pelet elektrolit, kemudian dipanaskan pada temperatur 600 °C selama 1 jam. Selanjutnya, sampel dihubungkan dengan kawat platina (Pt) dengan bantuan pasta Ag. Kemudian, set sampel dimasukkan ke dalam *vertical tube furnace*. *Interface* yang telah

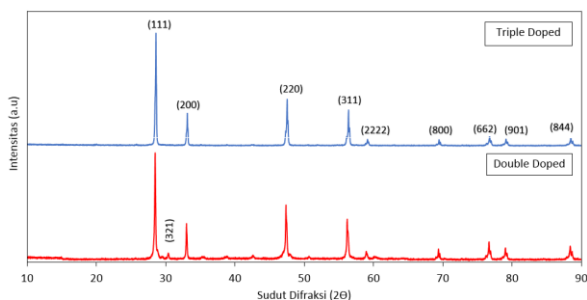
terhubung dengan *impedance analyzer* dihubungkan dengan sampel. Pengujian EIS dilakukan pada rentang temperatur 600 – 350 °C dengan selang pengukuran 50 °C dan pada rentang frekuensi 20 Hz – 2 MHz. Sinyal tegangan AC yang digunakan yaitu 20 mV. Hasil pengujian berupa kurva-kurva bode dan kurva Nyquist. Kedua jenis kurva ini selanjutnya diolah dengan menggunakan perangkat lunak Zview (Scribnerr Associates, USA).

Karakteristik fisik dari pelet elektrolit berbasis GC dilakukan dengan menggunakan SEM-EDX JEOL 6510A (*scanning electron microscope energy dispersive x-ray*) dan XRD Rigaku (*x-ray diffractron*). Karakterisasi ini bertujuan untuk memastikan kehomogenan sampel hasil sintesis, analisis morfologi dan penentuan struktur kristal hasil sintesis.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisis XRD dan SEM EDS

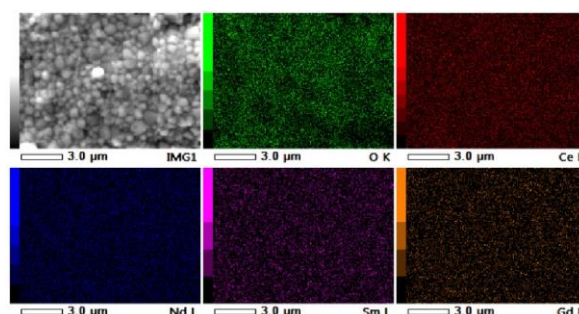
Hasil pengujian XRD (*x-ray diffractron*) dari representasi material hasil rekayasa *doping* dengan teknik *doping* ganda (0% Nd) dan *multidoping* (2,5% Nd), diperlihatkan pada Gambar 1. Gambar 1 memperlihatkan pola difraktogram hasil karakterisasi XRD pada dua buah pelet yang disinter pada temperatur 1300 °C. Dari pola yang dihasilkan, karakteristik puncak difraksi untuk dua pelet GC yang dibuat dengan metode *doping* yang berbeda, memiliki pola yang sama, dengan keempat puncak difraksi tertinggi diwakili oleh bidang (111), (220), (311), dan (200).



Gambar 1. Pola difraksi sinar-x pelet GC *double doped* (0% Nd) dan *multidoped* (2,5% Nd)

Bidang-bidang kristal (111), (220), (311), dan (200), merepresentasikan struktur kristal *cubic fluorite* (JCPDS no. 34-394) yang mengindikasikan bahwa seluruh dopan terlarut dalam kisi ceria (CeO_2) [3], [12]. Larutnya dopan ke dalam kisi ceria menunjukkan bahwa *doping* telah terjadi pada pelet-pelet yang dibuat. Struktur *cubic fluorite* sendiri menjadi syarat utama suatu elektrolit padat dapat digunakan sebagai komponen sel. Kemampuan struktur

kristal *cubic fluorite* yang unik, yakni dapat memberikan pergerakan ion O^{2-} untuk secara bebas berpindah dari satu tempat ke tempat yang lain dalam kisi ceria pada temperatur operasi menengah (450 – 600 °C) [4], membuat struktur kristal ini menjadi superior dibandingkan struktur kristal lain untuk dapat digunakan sebagai elektrolit dalam divais konduktor ion oksida seperti SOFC (*solid oxide fuel cell*) maupun sensor.



Gambar 2. Hasil EDX *mapping* pada pelet GC hasil *sintering* $T=1400\text{ }^\circ\text{C}$

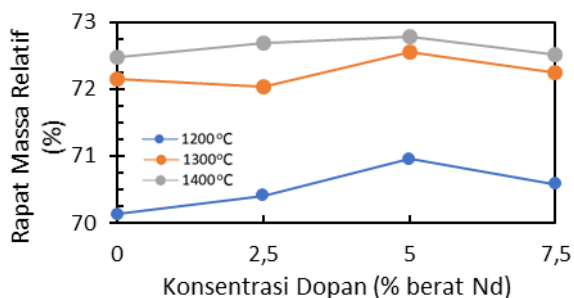
Hasil pengamatan SEM-EDX (*scanning electron microscope energy dispersive x-ray*) diperlihatkan pada Gambar 2. Gambar 2 memperlihatkan hasil pengujian EDX *mapping* dari pelet $\text{Ce}_{0,8}\text{Gd}_{0,15}\text{Sm}_{0,05}\text{Nd}_x\text{O}_{1,9}$ ($x = 0,025$); yang disintesis pada temperatur *sintering* 1400 °C. Dari Gambar ini dapat dilihat bahwa metode sintesis *sol-gel* yang digunakan untuk membuat pelet pada penelitian ini menghasilkan distribusi unsur-unsur dopan yang merata pada seluruh bagian butir maupun batas butir.

3.2. Analisis Rapat Massa dan Struktur Mikro

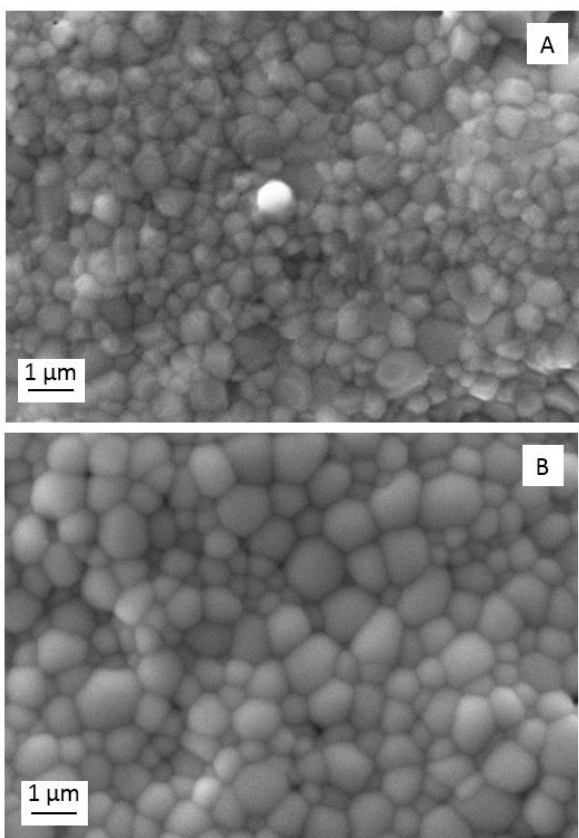
Gambar 3 memperlihatkan hubungan rapat massa relatif dengan konsentrasi dopan dari pelet yang telah dibuat pada rentang temperatur *sintering* 1200-1400 °C dengan waktu tahan selama 5 jam. Pada Gambar 3 terlihat bahwa rapat massa relatif meningkat dengan meningkatnya temperatur *sintering*. Temperatur *sintering* yang tinggi memungkinkan atom-atom dalam material pelet mendapatkan energi yang lebih banyak untuk berdifusi dan membentuk butiran yang lebih rapat. Oleh karenanya, rapat massa relatif material pun meningkat dengan meningkatnya temperatur sinter.

Di samping itu, rapat massa juga dipengaruhi oleh persen penambahan dopan. Dari Gambar 3, rapat massa relatif cenderung meningkat dengan meningkatnya konsentrasi dopan dan mencapai nilai maksimum pada % berat sebanyak 5 % dan selanjutnya menurun. Menurut Masmui, dkk., [5] penurunan rapat

massa relatif ini disebabkan oleh perbedaan parameter kisi antara dopan dalam kisi Ce. Meningkatkan % dopan ke dalam kisi Ce pada titik tertentu, akan mengakibatkan parameter kisi membesar akibat distorsi kisi di dalamnya, sehingga memperlambat pergerakan ion. Rapat massa relatif optimum dari penelitian ini dihasilkan oleh pelet dengan penambahan % berat sebanyak 5% Nd.



Gambar 3. Rapat massa relatif elektrolit padat GdCe dengan berbagai konsentrasi dopan



Gambar 4. Struktur mikro permukaan pelet GC yang dibuat pada temperatur *sintering* 1400 °C yang diproses dengan (A) metode *multidoping* (2,5% Nd) dan (B) *doping* ganda (0% Nd)

Struktur mikro dengan perbesaran 10.000 kali dari representasi pelet GC yang dilakukan *doping* dengan metode *doping* ganda (0% Nd) dan *multidoping* (2,5% Nd), diperlihatkan oleh Gambar 4. Gambar 4 (A) memperlihatkan struktur mikro dari permukaan pelet yang

dilakukan *doping* dengan metode *multidoping*, sementara Gambar 4 (B) dengan metode *doping* ganda. Kedua pelet dibuat pada temperatur *sintering* 1400 °C. Pada Gambar 4 dapat dilihat bahwa kedua struktur mikro memiliki struktur yang sangat padat dengan sedikit pori. Kemudian, hasil pengolahan gambar dengan bantuan perangkat lunak *imageJ*, menunjukkan bahwa ukuran butir rata-rata dari pelet GC hasil sintesis dengan metode *multidoping* (2,5% Nd) memiliki ukuran butir yang lebih kecil dibanding hasil sintesis dengan metode *doping* ganda (0% Nd), yaitu 449 nm berbanding 561 nm. Berdasarkan penelitian Priyardharsini, dkk., [6] adanya Nd dalam kisi Ce dapat mereduksi proses aglomerasi, sehingga pengumpulan elemen-elemen dalam wilayah tertentu menjadi berkurang dan menyebabkan pelet dengan %Nd yang lebih tinggi memiliki ukuran butiran yang lebih kecil.

3.3. Hubungan Struktur Mikro dan Karakteristik Spesifik Batas Butir

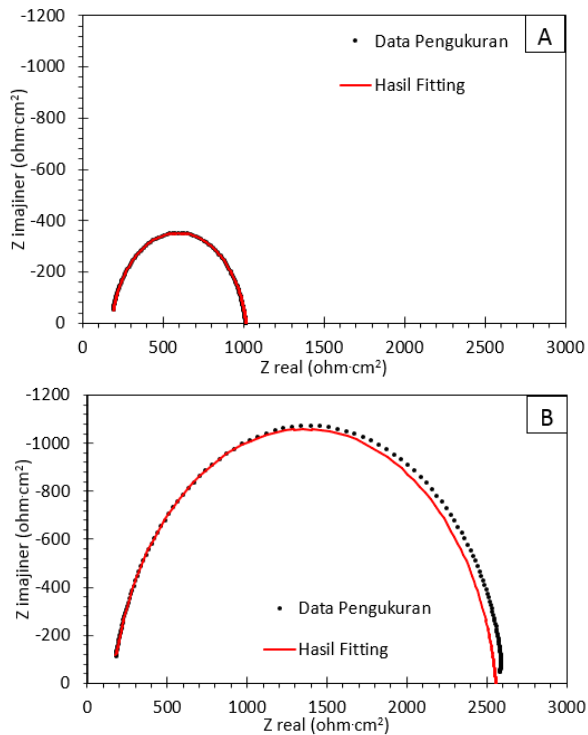
Gambar 5 memperlihatkan representasi kurva-kurva Nyquist dari pelet yang dilakukan *sintering* pada temperatur 1400 °C dengan 2 metode *doping* yang berbeda. Pada Gambar 5 dapat dilihat bahwa kurva Nyquist hasil pengujian EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) pada pelet yang disintesis dengan metode *multidoping* (%Nd > 0%), memiliki diameter yang lebih kecil dibandingkan dengan hasil pengujian EIS pada pelet hasil sintesis dengan metode *double doping* (tanpa Nd). Dari situ terlihat bahwa ukuran butir yang diperlihatkan pada Gambar 4, sangat mempengaruhi besar spektra impedansi dalam suatu elektrolit padatan yang dibuat.

Perilaku butir dan batas butir dari kedua mikrostruktur pada Gambar 4 dan hubungannya dengan Gambar 5, secara umum dapat dianalogikan dengan *Brick Layer Model*. Berdasarkan *Brick Layer Model*, karakteristik butir dan batas butir dapat dihitung menggunakan Persamaan 1 [7]-[8],

$$R_{bb}^{sp} = R_{bb} \frac{C_{bb}}{C_b} \quad (1)$$

dimana R_{bb}^{sp} merupakan resistivitas ionik spesifik batas butir, C_b kapasitansi butir, C_{bb} kapasitansi batas butir, dan R_{bb} adalah resistivitas ionik batas butir. Dari Persamaan 1, konduktivitas ionik spesifik (σ_{bb}^{sp}) batas butir yang merepresentasikan perilaku butir dan batas butir dapat dihitung menggunakan hubungan $\sigma_{bb}^{sp} = \frac{1}{R_{bb}^{sp}}$. Untuk

mendapatkan nilai dari kapasitas butir dan batas butir, simulasi dengan program *Zview* menggunakan model rangkaian listrik ekivalen yang terdiri dari rangkaian paralel-seri (R_b/CPE_b)-(R_{bb}/CPE_{bb}) dilakukan terhadap pelet dari mikrostruktur pada Gambar 4 (A) maupun (B).



Gambar 5. Plot Nyquist pelet $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}Nd_xO_{1,9}$ hasil sintesis dengan (A) metode *multidoping* (2,5% Nd) dan (B) *doping* ganda (0% Nd) pada selang pengukuran $T=350$ °C

Tabel 1. Karakteristik listrik butir dan batas butir untuk masing-masing struktur mikro pada Gambar 3

Struktur mikro	A	B
R_b (ohm-cm ²)	159,8	177
CPE_b (nF)	7,201	2,668
R_{bb} (ohm-cm ²)	876,1	2378
CPE_{bb} (nF)	112,76	23,547
D (nm)	449	561
δ (nm)	28,67	63,56
R_{bb}^{sp} (ohm-cm ²)	13718,79	20987,54
σ_{bb}^{sp} ($\times 10^{-5}$ S/cm ²)	7,29	4,76

Tabel 1 memperlihatkan hasil perhitungan tebal batas butir (δ), tahanan spesifik batas butir (R_{bb}^{sp}), dan konduktivitas spesifik batas butir (σ_{bb}^{sp}), yang diekstrak dari hasil simulasi program *Zview*. Dapat dilihat dari tabel tersebut bahwa struktur mikro yang lebih kecil (struktur mikro A pada Gambar 4), menghasilkan nilai tebal batas (δ) butir yang kecil. Hal ini berbanding terbalik terhadap nilai σ_{bb}^{sp} dimana nilai ini mengecil dengan membesarnya rata-rata ukuran butir (D) dan tebal batas butir (δ). Hal serupa ditemui

dalam penelitian Anirban, dkk., [8]-[9], mereka beranggapan bahwa fenomena ini terjadi karena struktur mikro yang lebih besar menyebabkan nilai kapasitansi batas butir mengecil, yang berdampak pada kemampuan *transport* ion yang lebih lambat.

4. KESIMPULAN

Dalam penelitian ini, elektrolit padat berbasis GdCe dengan komposisi $Ce_{0,8}Gd_{0,15}Sm_{0,05}Nd_xO_{1,9}$ pada variasi $x = 0; 0,025; 0,05; \text{ dan } 0,075$; telah berhasil dibuat dengan metode sintesis *sol-gel*. Hasil karakterisasi XRD (*x-ray diffraction*) pada elektrolit padat hasil *sintering* memperlihatkan bahwa elektrolit padat yang dibuat memiliki struktur kristal *cubic fluorite* yang mana merupakan syarat utama supaya elektrolit padat dapat digunakan sebagai komponen elektrolit dalam divais SOFC (*solid oxide fuel cell*). Struktur mikro dari elektrolit yang dibuat menunjukkan bahwa rata-rata ukuran butir dari elektrolit padat ini ± 500 nm.

Representasi dari hasil pengujian EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) terhadap material dengan mikrostruktur yang berbeda menunjukkan bahwa material dengan ukuran butir yang lebih halus akan memiliki konduktivitas ionik spesifik batas butir yang lebih tinggi. Meningkatnya nilai konduktivitas batas butir kemudian akan meningkatkan kemampuan *transport* ion dalam elektrolit.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Manajer Laboratorium Kimia Anorganik ITB Dr. Bambang Prijamboedi, M.Eng., yang telah memberi izin penggunaan fasilitas penelitian untuk pengujian impedansi menggunakan *impedance analyzer Agilent E4980A/AL*. Penulis juga berterima kasih kepada Ir. Edy Sanwani, M.T., Ph.D., selaku Ketua Program Studi Magister Teknik Metalurgi ITB yang telah memberikan izin penggunaan sarana penelitian di Program Studi Magister Teknik Metalurgi ITB.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Y. P. Fu dan S. H. Chen, "Preparation and characterization of neodymium-doped ceria electrolyte materials for solid oxide fuel cells," *Ceram. Int.*, vol. 36, no. 2, pp. 483–490, 2010.
- [2] P. C. C. Daza, R. A. M. Meneses, J. L. de Almeida Ferreira, J. A. Araujo, A. C. M. Rodrigues, dan C. R. M. da Silva, "Influence of microstructural characteristics on ionic

- conductivity of ceria based ceramic solid electrolytes," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 2, pp. 2138–2145, 2018.
- [3] S. Soepriyanto, Y. Aristanti, T. Theresia, M. Sulthon, F. Baqir, W. P. Minwal, dan B. Dilasari, "Comparative effect of REO co-dopant (La, Y, Nd) on ionic conductivity of Gd-doped CeO₂ solid electrolyte for IT-SOFC," *J. Aust. Ceram. Soc.*, vol. 2, pp. 3–7, 2019.
- [4] F. S. da Silva dan T. M. de Souza, "Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: A literature review," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 41, pp. 26020–26036, 2017.
- [5] Makhsun dan E. Kartini, "Sintesis dan karakterisasi elektrolit padat berbasis gelas lithium (AgI)_{0,33}(LiI)_{0,33}(LiPO₃)_{0,34}," *Jurnal Sains Materi Indonesia*, vol. 12, no. 1, pp. 59-63, 2010.
- [6] N. Priyadharsini, M. Thamilselvan, S. Sangeetha, dan S. Vairam, "Effect of neodymium substitution on structural, optical, magnetic and antibacterial activity of zinc selenide nanoparticles," *J. Ovonic Res.*, vol. 12, no. 2, pp. 87–93, 2016.
- [7] J. Wang, A. Du, D. Yang, R. Raj, dan H. Conrad, "Grain boundary resistivity of yttria-stabilized zirconia at 1400 °C," *J. Ceram.*, vol. 2013, pp. 1–4, 2013.
- [8] S. Anirban, P. T. Das, dan A. Dutta, "Effect of divalent cation addition on structure, conductivity and grain boundary properties in La doped ceria oxygen ion conductors," *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 5, pp. 5751–5760, 2019.
- [9] S. Kobi, N. Jaiswal, D. Kumar, dan O. Parkash, "Ionic conductivity of Nd³⁺ and Y³⁺ co-doped ceria solid electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cells," *Journal of Alloys and Compounds*, 658, 513–519, 2016.
- [10] N. W. Kwak, dan W. C. Jung, "Analysis of the grain boundary conductivity of singly and doubly doped CeO₂ thin films at elevated temperature," *Acta Materialia*, vol. 108, pp. 271–278, 2016.
- [11] Y. Liu, L. Fan, Y. Cai, W. Zhang, B. Wang, dan B. Zhu, "Superionic conductivity of Sm³⁺, Pr³⁺, and Nd³⁺ triple-doped ceria through bulk and surface two-step doping approach," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 9, no. 28, pp. 23614–23623, 2017.
- [12] Y. Liu, Y. Meng, W. Zhang, B. Wang, M. Afzal, C. Xia, dan B. Zhu, "Industrial grade rare-earth triple-doped ceria applied for advanced low-temperature electrolyte layer-free fuel cells," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 34, pp. 22273–22279, 2017.
- [13] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, dan K. Balani, "Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review," *Progress in Materials Science*, vol. 72, pp. 141–337, 2015.
- [14] A. Rafique, R. Raza, N. A. Arifin, M. K. Ullah, A. Ali, dan R. S. Wilckens, "Electrochemical and thermal characterization of doped ceria electrolyte with lanthanum and zirconium," *Ceramics International*, vol. 44, no. 6, pp. 6493–6499, 2018.
- [15] M. A. K. Rauz, M. A. R. Adecka, dan M. R. Ieczysàaw, "Impedance spectroscopy study of electrode-electrolyte system in solid oxide fuel cells," *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials - PTCer*, vol. 3, pp. 157–163, 2011.



CAVITATION-EROSION STUDY IN ELBOW TUBES OF A LOW-PRESSURE EVAPORATOR OUTLET HEADER

Dewa Nyoman Adnyana

Department of Mechanical Engineering, Faculty of Industrial Technology
The National Institute of Science and Technology (ISTN), Jakarta Selatan, Indonesia 12640
E-mail : adnyanadn@yahoo.com

Masuk tanggal : 23-06-2020, revisi tanggal : 26-07-2020, diterima untuk diterbitkan tanggal 29-07-2020

Abstrak

Makalah ini menyajikan hasil studi erosi-kavitasi yang terjadi pada *elbow tubes* yang tersambung dengan *low-pressure evaporator outlet header* pada sebuah unit *HRSG (heat-recovery steam generator)*. Di dalam *elbow tubes* mengalir fluida kerja berupa air panas dengan tekanan 10 bar dan temperatur 160 °C. *Elbow tubes* terbuat dari baja karbon rendah, memiliki diameter luar 31,8 mm dan tebal dinding 2,6 mm. Sebelum masuk ke dalam *elbow tubes*, fluida kerja mengalami pemanasan di dalam panel *evaporator tubes* menggunakan gas panas hasil pembakaran yang berasal dari sebuah unit *gas turbine power plant*. Dalam studi ini ada 4 (empat) buah *elbow tubes* paska-operasi yang digunakan, yaitu *elbow tube* dengan sudut penyambungan 90°, 75°, 60° dan 45°. Jenis pengujian yang dilakukan meliputi uji makroskopik, analisa komposisi kimia, uji metalografi, uji keras dan analisis EDS (*energy dispersive spectroscopy*). Hasil studi yang diperoleh menunjukkan bahwa *elbow tubes* mengalami proses penipisan pada dinding bagian dalam sisi kurvatur luar dengan tekstur atau penampakan permukaan yang kasar dan bergelombang. Jenis kegagalan yang terjadi ini dikenal sebagai erosi-kavitasi. Tingkat kegagalan erosi-kavitasi yang terjadi sangat dipengaruhi oleh sudut penyambungan *elbow tube* dengan *low pressure evaporator outlet header*. Semakin besar sudut penyambungan atau semakin kecil radius belokan *elbow tube*, maka semakin tinggi laju erosi-kavitasi yang terjadi. Tingginya laju erosi-kavitasi yang dialami oleh keempat *elbow tubes* kemungkinan juga disebabkan oleh tingginya tingkat turbulensi aliran fluida kerja yang terjadi di dalam *elbow tubes*. Peningkatan turbulensi yang terjadi kemungkinan disebabkan oleh pengaruh penurunan tekanan fluida kerja di dalam panel *evaporator tubes* sehingga mengakibatkan sebagian dari fluida kerja berubah menjadi uap dan menimbulkan aliran dua fasa berupa campuran air dan uap ketika memasuki *elbow tubes*.

Kata Kunci: Erosi-kavitasi, elbow tube, low pressure evaporator outlet header, turbulensi, kurvatur luar

Abstract

This paper presents the results of the cavitation-erosion study that occurred on elbow tubes that connected to the low-pressure evaporator outlet header on an HRSG (heat-recovery steam generator) unit. Inside the elbow, tubes flow the working fluid in the form of hot water with a pressure of 10 bar and a temperature of 160°C. Elbow tubes are made of low carbon steel, have an outer diameter of 31.8 mm, and a wall thickness of 2.6 mm. Before entering into the elbow tubes, the working fluid warms up inside the evaporator tubes panel using hot flue gases coming from a gas turbine power plant unit. In this study, there were 4 (four) pieces of post-service elbow tubes used, namely elbow tube with the connecting angle of 90°, 75°, 60°, and 45°. The types of tests carried out included macroscopic tests, chemical analysis, metallographic examinations, hardness tests, and EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis. The study results obtained show that the elbow tubes undergo a process of thinning on the inner wall of the outer curvature with a rough and jagged surface appearance. This type of failure is known as cavitation-erosion. The level of cavitation-erosion that occurs is very much influenced by the elbow's connecting angle with the low pressure evaporator header outlet. The greater the connecting angle or, the smaller the radius of the elbow tube, the higher the level of cavitation-erosion that occurs. The high rate of cavitation-erosion experienced by the four elbow tubes is also related to the level of turbulence of the working fluid flow that occurs in the elbow tube. The increase in turbulence that occurs is caused by a decrease in the pressure of the working fluid in the evaporator panel so that some part of the working fluid turns into steam and produces a two-phase flow consisting of a mixture of water and steam.

Keywords: Cavitation-erosion, elbow tube, low pressure evaporator outlet header, turbulence, outer curvature

1. INTRODUCTION

Erosion has been long recognized as a potential source of problems in much industrial equipment, is a complex process affected by multiple factors present in the operational conditions. Possible mechanisms that could cause significant erosion damage are particulate erosion, liquid droplet erosion, erosion-corrosion, and cavitation [1]-[3]. Extensive research on erosion has been carried out, based on which theoretical and empirical erosion models were developed [4]-[6].

In the boiler or HRSG (heat recovery steam generator) of a thermal power plant, the most vulnerable areas prone to erosion are the auxiliary feedwater system, economizer tubes, condensers, moisture separation drains, re-heater drains, bends in evaporators, and risers [7]-[9]. In general, components such as elbows, bends, tees, reducers, and pipe entries are more susceptible to erosion. The eroded surface has, by and large, a shiny appearance without any corrosion products and has a structural like dunes. The exact appearance of the damaged surface is a function of the type of flow. The flow pattern in bend or elbow is subject to significant changes in flow direction and flow velocity, thus leading to a substantial difference in erosion behavior at different locations of bend or elbow [4]-[5],[9]. Due to the sudden change in the flow pattern, the wall thinning by flow-accelerated erosion is exacerbated at bend or elbow.

In many circumstances, the flow-accelerated erosion can also be combined with other flow damage mechanisms such as cavitation, which is referred to as cavitation-erosion. Cavitation is a type of failure wherein the rapidly formed small bubbles in a fluid near the tube/elbow surface collapse or implodes to impact the metal surface, resulting in the removal of material from the inner surface of the tube/elbow. The energy with which the bubbles implode may be just sufficient to rupture the protective magnetite layer or may damage the underlying metal as well. Bubbles form the pressure of the fluid drops below the vapor pressure (i.e., the pressure at which a liquid becomes a gas). A sudden drop in the pressure and the turbulent flow of fluid accentuate cavitation phenomena. In other words, low pressure generates a high degree of turbulence within the fluid, favoring cavitation [7],[9]-[10]. Pits formed due to cavitation exhibit a rough and jagged appearance. The damaged surface can also exhibit a spongy and honeycomb appearance [9]-[11]. Cavitation is a

localized form of damage in the sense that the pits formed are generally confined to a specific area of the tube/elbow. The extent of damage due to cavitation cannot be controlled simply by proper material selection because it is a result of the system, which includes the tube material, the fluid flowing, and its properties (density, viscosity, surface tension, and flow rate), as well as the temperature and pressure of the fluid. However, it is possible to minimize the extent of damage due to cavitation by using a material with higher fatigue strength or by using overlays. Still, it cannot be stopped [12].

2. EXPERIMENTAL METHOD

This study aims to research elbow tubes that often experience leaks, where the elbow tubes are connected to the low pressure evaporator outlet header on an HRSG plant. Figure 1 shows the sketch of the arrangement and construction of 4 (four) elbow tubes connected to the low pressure evaporator outlet header. From the operating manual, it is known that the four elbow tubes in the low pressure evaporator outlet header are connected to the low pressure evaporator inlet header located on the other side of the HRSG through 4 (four) panel tube lines as a heat exchanger system which is heated using flue gas from a gas turbine power plant. Each line of the heat exchanger panel uses finned tubes, while the elbow section uses plain tubes. Material tubes and elbow tubes, as well as the two headers, use low carbon steel, and the working fluid flowing therein is hot water with a maximum pressure of 10 bar(g) and a maximum temperature of 160 °C. Both panel tubes and elbow tubes have an outer diameter of 31.8 mm and a wall thickness of 2.6 mm. From Figure 1, it can be seen that the elbow tube 1A at the lowest position forms an angle of 90° with the low pressure evaporator outlet header. In contrast, in the above position, other elbow tubes are connected at an angle of 75° (elbow tube 2A), 60° (elbow tube 3A), and 45° (elbow tube 4A). From Figure 1, it can also be seen that the higher the angle of the elbow tube connected to the header, the smaller the elbow or bend radius that is formed, and this can affect the level of wall thinning occurred in the elbow tube.

In this research work, four damaged elbow tubes shown in Figure 2 were cut away from the low pressure evaporator outlet header in which one of the elbow tubes that connected at 90° to the outlet header showed a leaking hole (pinhole) on its outside curvature. Each elbow

tube shown in Figure 2 was sectioned into two halves (see Figure 3) and subsequently cut into several specimens for laboratory examination. The macroscopic test on the damaged surface of the elbow tubes was performed using a stereomicroscope. Chemical analysis of the prepared sample was carried out using an optical spark emission spectrometer. The purpose of this chemical analysis was to determine whether the material used for the damaged elbow tubes met the specification. Besides, metallographic examinations were also performed on the prepared samples using an optical microscope at various magnifications. The metallographic samples were mounted

using epoxy and prepared by grinding, polishing, and etching. The etchant applied was Nital solution [13]. A hardness survey was also carried out on the same samples for the metallographic examination using the Vickers hardness method at a load of 5 kg (HV5). Furthermore, tensile tests at room temperature were also performed using a universal testing machine. Moreover, an examination of some damage surface of the elbow tube was also performed using an EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis to detect any corrosion by-product.

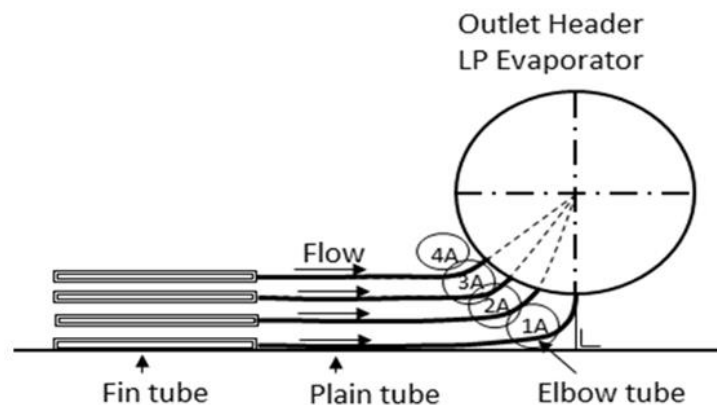


Figure 1. The elbow tube's connection angle with the low pressure evaporator evaporator outlet header, i.e 90° (elbow tube 1A), 75°(elbow tube 2A), 60° (elbow tube 3A), and 45° (elbow tube 4A)



Figure 2. Four elbow tubes (1A to 4A) cut away from the low pressure evaporator evaporator outlet header, where one of the elbow tubes (1A) shows a pinhole on the outer side of the elbow curvature



Figure 3. The four elbow tubes (1A to 4A) divided into two parts for the preparation of laboratory test samples

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Visual and Macroscopic Examination

The macroscopic observation results on the inner walls of the four halves of the elbow tubes 1A, 2A, 3A, and 4A are shown in Figures 4-7. It is clearly seen that most of the inner walls of the four elbow tubes exhibit a rough and jagged appearance. This indicates that all of the elbow tubes had experienced cavitation-erosion [9]-[10],[12]. Figures 4-7 show that most of the wall thinning on the elbow tube due to cavitation-erosion only occurs on the inner wall around the elbow's outer curvature. While on the inner wall at the elbow's internal shape, there is no wall thinning occurred. The thinning that occurs on

the outer surface of the elbow tube looks insignificant. The thinning is probably caused by corrosion and or oxidation due to flue gas flow through the HRSG unit. Moreover, in Figures 4-7, it can be seen that the higher the connecting angle or, the smaller the radius of the elbow tube, the higher the level of cavitation-erosion that occurs. The high rate of cavitation-erosion experienced by the four elbow tubes is also related to the level of turbulence of the working fluid flow [4]-[5], [8]-[9], [12], i.e., the elbow tube with an angle of 90° (1A) experiences more considerable turbulence when compared to the elbow tube with an angle of 75° (2A), 60° (3A) and 45° (4A).

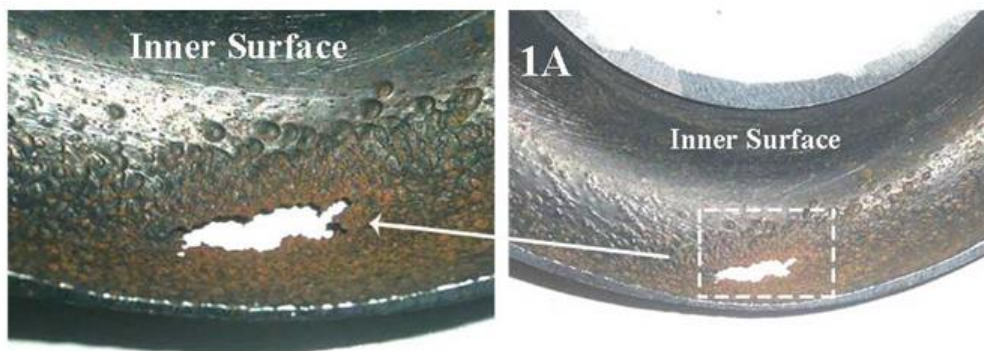


Figure 4. The inner wall of the elbow tube 1A showing a pinhole and a rough and jagged appearance in the cavitation-erosion area

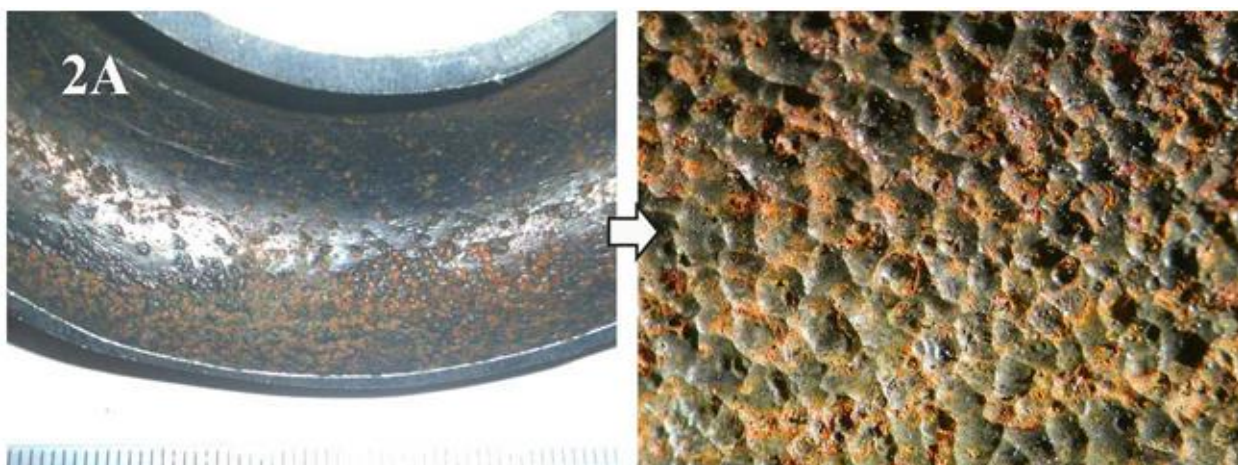


Figure 5. The damaged area due to cavitation-erosion in the elbow tube 2A showing similar rough and jagged appearance as shown in Figure 4, but at a lesser degree and no formation of any pinhole observed



Figure 6. The damaged area due to cavitation-erosion in the elbow tube 3A showing similar rough and jagged appearance as shown in Figures 4 and 5, but at a lesser degree and no formation of any pinhole observed



Figure 7. The elbow tube 4A showing the lowest degree of cavitation-erosion damage due to the largest its bend radius

3.2. Chemical Analysis

Results of the chemical composition analysis of the elbow tube material are given in Table 1, which shows the elements content obtained from the elbow tube with an angle of 90° (1A) and 75° (2A). As mentioned in the operating manual, the four elbow tubes (1A to 4A) of the low pressure evaporator outlet header are made of the same material specification. Therefore, the two elbow tubes (1A and 2A) are expected to represent the four elbow tubes. It can be seen from Table 1 that the elbow tube material is made of low carbon steel and approximately met to DIN Grade St 35.8/I specification.

3.3. Metallographic Examination and Analysis

The metallographic observations on samples from the elbow tube 1A, 2A, 3A, and 4A in the transverse and longitudinal directions are given in Figures 8-11. The test results obtained show that the microstructures of the four elbow tube materials consist of the ferrite phase as matrix and pearlite phase as the second phase, a typical low carbon steel microstructure, which is by the

results of the chemical composition analysis shown in Table 1.

Table 1. Results of chemical analysis obtained from the elbow tube materials 1A and 2A in comparison with the standard material

Element	Composition, wt-%		
	Elbow Tube 1A	Elbow Tube 2A	Standard Material DIN Grade St 35.8/I
Fe	Balance	Balance	Balance
C	0.11	0.11	≤ 0.17
Si	0.24	0.24	≤ 0.35
Mn	0.48	0.48	$\leq 0.40 - 0.80$
P	0.022	0.035	≤ 0.045
S	0.012	0.0050	≤ 0.045
Cu	0.063	0.061	-
Al	0.024	0.023	-
V	0.0089	0.010	-
W	0.095	0.082	-
Nb	0.0062	0.0070	-

The microstructure conditions in the four elbow tube materials are still in good condition

where the ferrite and pearlite structure patterns are always clear; no significant change or degradation formed. This may be caused by the fact that the elbow tube is operated at a relatively low temperature (below 200° C). Figures 8-11 also shows that scales or deposits in relatively low amounts generally only form on the outer surface of the elbow tube, while on the elbow tube inner walls whose experiencing moderate to severe cavitation-erosion, there is almost no significant scales or deposits formed. This indicates that the inner wall of the elbow tube

does not undergo substantial corrosion. Corrosion seems to occur only on the outer surface of the elbow tube. However, its level is thought to be still at an early stage and is insignificant compared to the level of damage that occurs in the inner walls of the elbow tube due to cavitation-erosion. Besides that, in Figures 8-11, it can also be seen that almost all of the elbow tube inner walls that are experiencing cavitation-erosion show a surface with a fluctuating or wavy pattern.

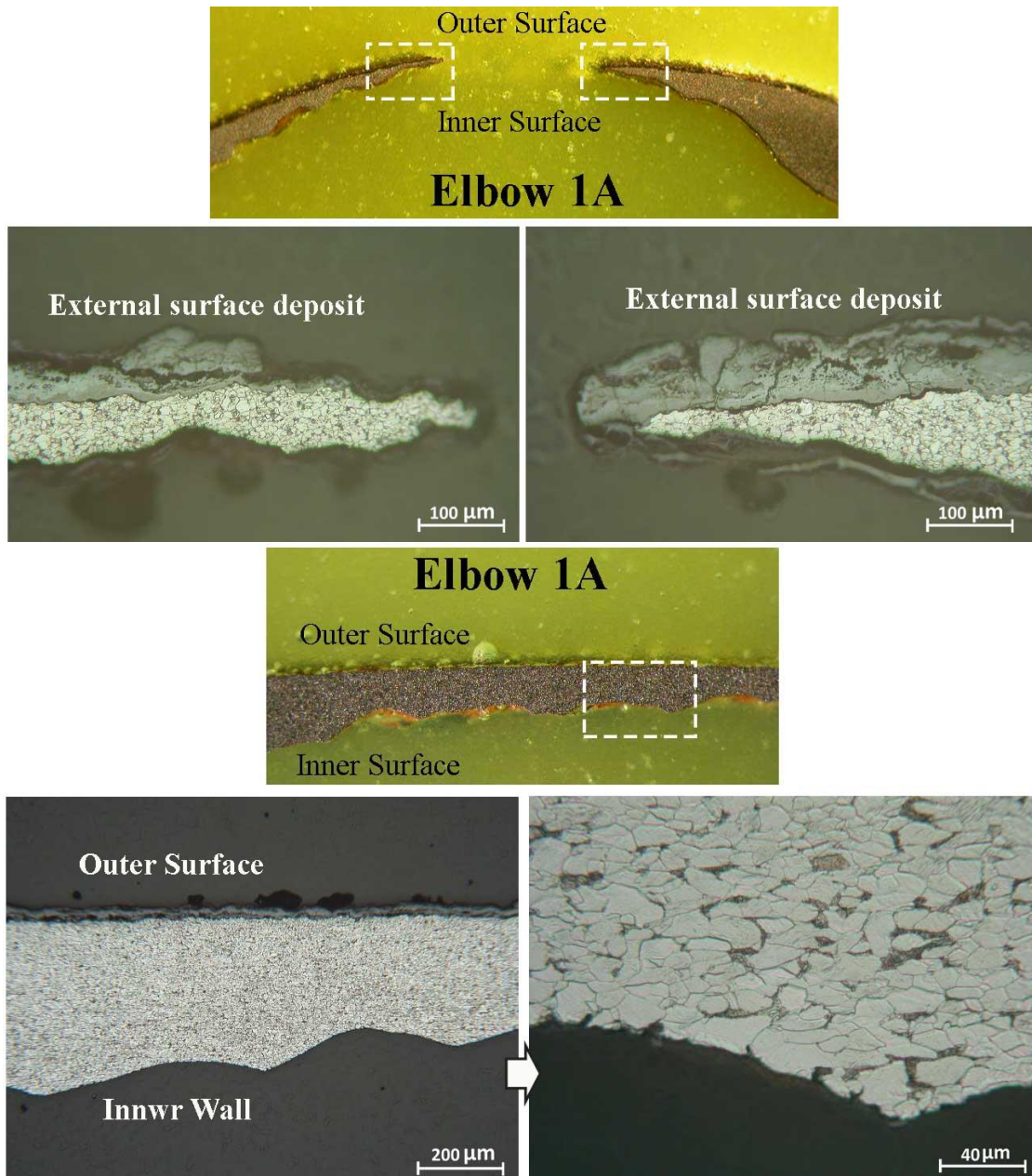


Figure 8. Microstructures obtained from the elbow tube material 1A at different locations (etched with 5% Nital solution)

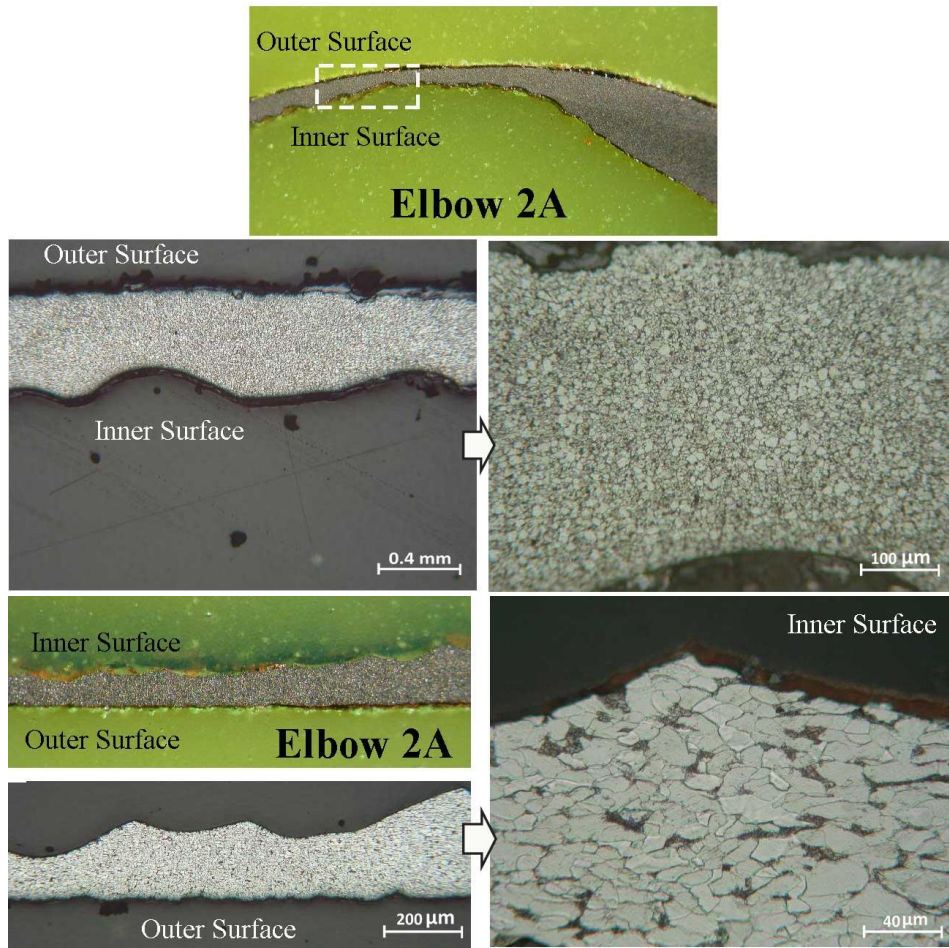


Figure 9. Microstructures obtained from the elbow tube material 2A at different locations (etched with 5% Nital solution)

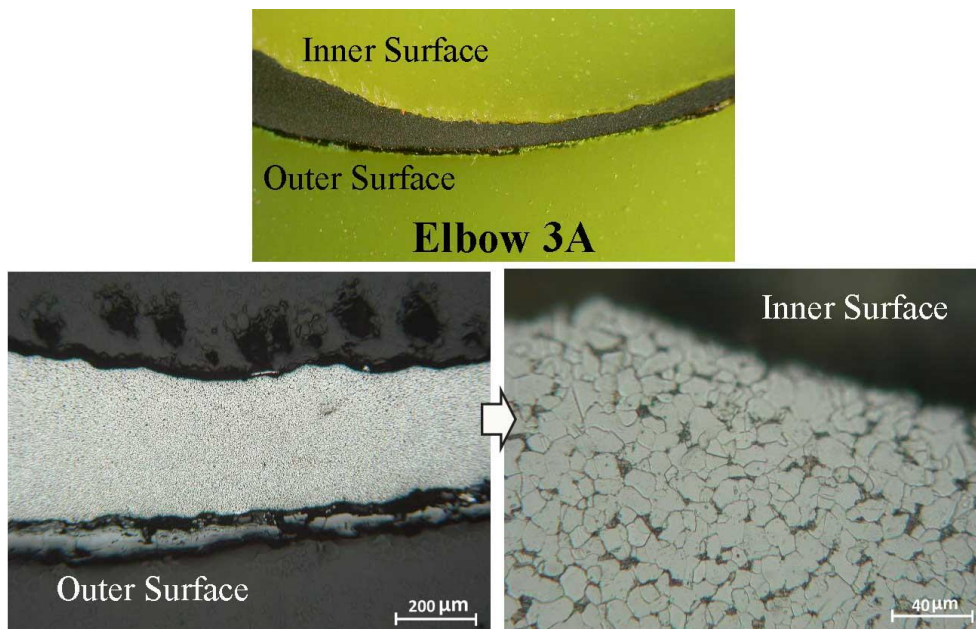


Figure 10. Microstructures obtained from the elbow tube material 3A at different locations (etched with 5% Nital solution)

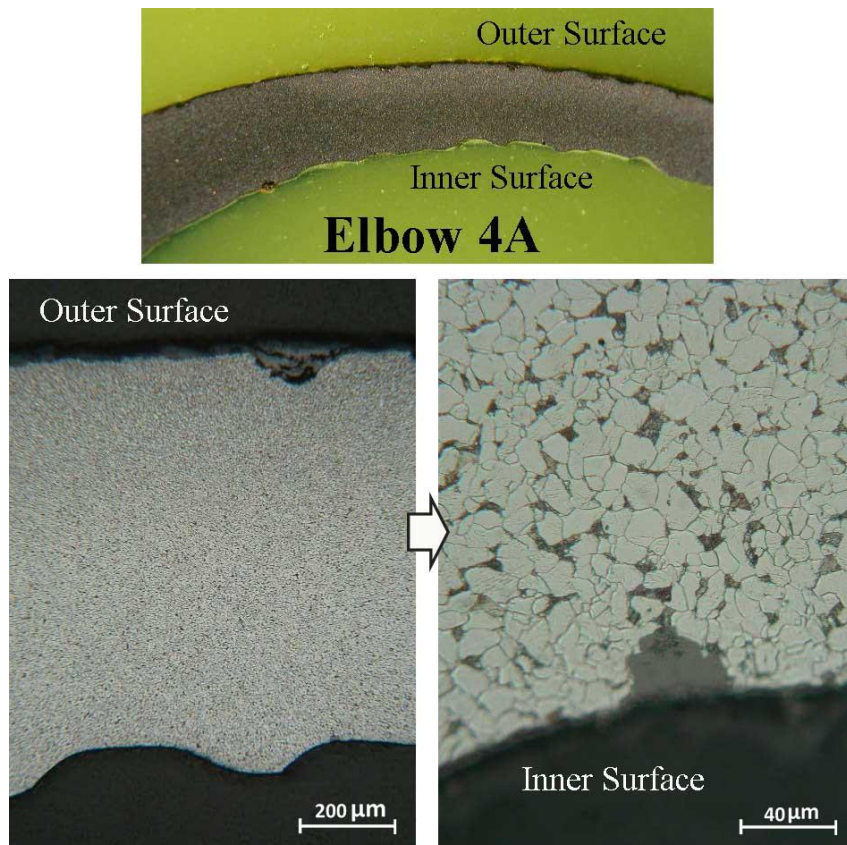


Figure 11. Microstructures obtained from the elbow tube material 4A at different locations (etched with 5% Nital solution)

3.4. Mechanical Test and Analysis

Gambar 5 In this study, there were 2 (two) mechanical tests conducted on the elbow tube material, namely the hardness test and tensile test. The results of the hardness test are shown in Table 2, while the results of the tensile test are given in Table 3. Tensile tests are performed on specimens taken on the straight elbow tube. From Table 2 it can be seen that the hardness values for the four elbow tube materials (1A to 4A) show almost the same average value in the range of 183 HV to 196 HV (although for the elbow tube material made of low carbon steel, the value tends to be rather high. In as annealed low carbon steel, the average hardness value generally around 150 HV max) [14]. This is probably caused by the strain hardening on the elbow tube material due to the cold bending process at the time of manufacture [14]. Furthermore, the tensile test results presented in Table 3 show the important tensile properties, namely yield strength, tensile strength, and Elongation. From Table 3, it can be seen that the tensile properties of the elbow tube material obtained are generally higher when compared to the minimum tensile properties requirements for low carbon steel according to DIN Grade St 35.8 / I specification. Thus, the material used for the low pressure evaporator evaporator outlet header's elbow tube follows the material specification according to the operating

manual. However, for the application of the elbow tube in a fluid flow condition which consists of two phases (a mixture of water and steam) and has the potential to cause cavitation-erosion, the use of low carbon steel with DIN Grade St. 35.8/I specification is estimated to be inadequate.

Table 2. Results of hardness test obtained from the elbow tube materials 1A, 2A, 3A and 4A using Vickers hardness method (HV)

Test Location	Elbow Tube Material			
	1A	2A	3A	4A
1	210	214	214	195
2	210	210	195	188
3	192	195	199	181
4	187	185	181	175
5	175	175	181	175
Average	195	196	194	183

Table 3. Results of tensile test obtained from the elbow tube materials 1A and 2A (tensile test was performed at room temperature)

Elbow Tube Material	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)
1A	327.1	453.6	36.0
2A	350.7	470.6	36.0

Note: Requirement to the specification of DIN Grade St 35.8/I; Tensile Strength (min) = 370 MPa and Elongation (min) = 30.0%

3.5. EDS Analysis

The EDS (energy dispersive spectroscopy) analysis obtained from the elbow tube 1A around its leaked area is presented in Figures 12-13, in which Figure 12 was showing some deposits that formed on the external surface, while Figure 13 was showing some deposits that formed on the inner wall around the cavitation-erosion area. The deposits that formed in both surfaces shown in Figures 12 and 13 contained iron (Fe) as a major element from which the elbow tube is made. Besides that, both deposits are shown in Figures 12, and 13 also contained oxygen (O) and carbon (C) as other significant elements coming from some oxides and or other surface contamination. There are also some trace elements found in the deposits formed on both surfaces of the elbow tube. Most of the trace elements found in the external surface deposits included S and Si, while the trace elements found around in the cavitation-erosion area included Si and Al. The trace elements found in the outer surface deposit may be coming from the flue gas circulated in the HRSG's evaporator tube panel. They may have been responsible for some surface corrosion on the outer elbow tube. Whereas, the trace elements found in the internal wall deposit may be coming from the HRSG water used. The presence of these trace elements may not have been significantly contributing to some corrosion in the inner walls of the elbow tube that experiencing the cavitation-erosion.

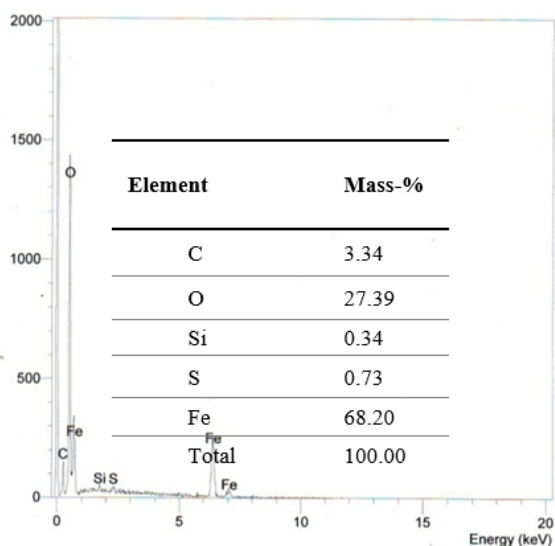


Figure 12. Result of EDS analysis obtained from some surface deposits that formed around the external surface of the elbow tube 1A

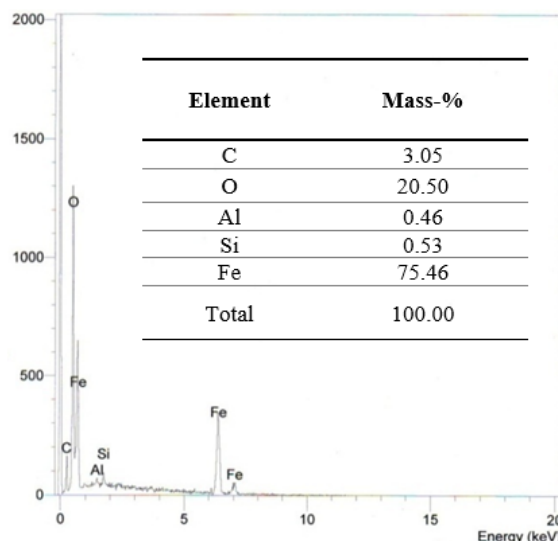


Figure 13. Result of EDS analysis obtained from some inner surface deposit that formed around the cavitation-erosion area of the elbow tube 1A

4. CONCLUSION

According to the damage topography and mode of failure, the elbow tubes of the low pressure evaporator evaporator outlet header had experienced cavitation-erosion in most of the external curvature's inner walls of the elbow tubes. The texture of cavitation-erosions occurred to have a rough and jagged appearance in which the wall thinning occurred on the elbow tube walls show a wavy pattern. The rate of thinning happened on the inner walls of the elbow tube due to cavitation-erosion is largely determined by the connecting angle or bend radius of the elbow tube to the low pressure evaporator evaporator outlet header. The higher the connecting edge or, the smaller the bend radius of the elbow tube, the higher the cavitation-erosion rate.

From the microstructures and the result of EDS analysis obtained, it shows that the elbow tubes' inner walls that experience cavitation-erosion did not reveal any significant deposit formation and found no signs of corrosion. However, corrosion at very low levels is thought to have occurred on the elbow tubes' outer surface. This corrosion may be influenced by some corrosive agent such as sulfur or its compound present in the outer surface deposit of the elbow tube. Most likely, this sulfur or its compound comes from the flue gas of the gas turbine power plant that is in a combined cycle with the HRSG unit. However, the level of corrosion that occurs on the elbow tube outer surface is not expected to cause a significant reduction in the elbow surface thickness in comparison with the wall thinning occurred due to cavitation-erosion.

The important factor which is expected to accelerate the rate of cavitation-erosion is a possible increase in turbulence flow within the elbow tube due to the formation of some steam in the water flow, causing a two-phase flow in the elbow tube. This is likely to occur due to the influence of increased pressure drop that occurs when fluid enters the elbow tube. Besides, other factors that are also expected to increase the cavitation-erosion in the elbow tube are the air entering or escaping steam due to leakage in the low pressure evaporator evaporator circulation system, or the occurrence of flow-induced vibration in the low pressure evaporator evaporator equipment.

The material used for the elbow tube of the HRSG'S low pressure evaporator outlet header is approximately met to the material specification of DIN Grade St. 35.8/I. This is by the operating manual. However, since the elbow tube material is only low-carbon steel, it is thought that the existing elbow tube material is inadequate for fluid flow conditions prone to cavitation-erosion.

ACKNOWLEDGMENT

The author wishes to express his gratitude to the Head and Members of the Department of Mechanical Engineering, Faculty of Industrial Technology of the National Institute of Science and Technology (ISTN), to publish this work.

REFERENCES

- [1] H. M. Tawancy, L. M. Al-Hadhrami, and F. K. Al-Yousef, "Analysis of corroded elbow section of carbon steel piping system of an oil-gas separator vessel", *J. Case Stud. Eng. Fail. Anal.*, vol. 1, pp. 6-14, 2013.
- [2] M. Zhu, L. Sun, G. Ou, K. Wang, and Y. Sun, "Erosion-corrosion failure analysis of the elbow in sour water stripper overhead condensing reflux system", *J. Case Stud. Eng. Fail. Anal.*, vol. 62, pp. 93-102, 2016.
- [3] Kusmono and Khasani, "Analysis of a failed pipe elbow in geothermal production facility", *J. Case Stud. Eng. Fail. Anal.*, vol. 9, pp. 71-77, 2017.
- [4] A. M. Lospa, C. Dudu, R. G. Ripeanu, and A. Dinita, "CFD evaluation of sand erosion wear rate in pipe bends used in technological installations", *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, 514, pp. 1-9, 2019.
- [5] R. Khan, H. H. Ya, W. Pao, and A. Khan, "Erosion-corrosion of 30°, 60° and 90° carbon steel elbows in a multiphase flow containing sand particles", *MDPL Materials Journal*, vol. 12 (23), pp. 1-15, 2019.
- [6] I. Zeng, G. A. Zhang, and X. P. Guo, "Erosion-corrosion at different locations of X 65 carbon steel elbow", *Corrosion Science*, vol. 85, pp. 318-330, 2014.
- [7] "Boiler Condition Assessment Guideline", Electric Power Research Institute, Palo Alto, CA, 4th. edn., A3-A5, 2006.
- [8] R. B. Dooley, "Flow accelerated corrosion in fossil and combined cycle/HRSG plants", *Power Plant Chemistry*, vol. 10, no. 2, pp. 68-89, 2008.
- [9] P. Haribhakti, P. B. Joshi, and R. Kumar, "Failure investigation of boiler tubes", ASM International, Materials Park, OH, 239-259, 2018.
- [10] Y. M. Chen, "Cavitation erosion, failure analysis and prevention", *Metals Handbook*, ASM International, 11, pp. 1838-1849, 2002.
- [11] D. N. Adnyana, "Corrosion fatigue of a low-pressure steam turbine blade", *J. Fail. Anal. and Preven.*, vol. 18, no. 1, pp. 162-173, 2018.
- [12] American Petroleum Institute RP 571, "Damage mechanisms affecting fixed equipment in the refinery industry", Washington DC, 1st. edn., pp. 444-452, 2003.
- [13] ASM Handbook, "Metallography and Microstructures", ASM International, Materials Park, OH, 6th. print, 9, pp. 165-196, 588-607, 2004.
- [14] Metals Handbook, "Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys", ASM International, Materials Park, vol.1, 10th.edn., pp. 617-652, 1990.

INDEKS PENULIS

A

Agung Nugroho, 27

D

Dewa Nyoman Adnyana, 33

E

Erik Prasetyo, 13

F

Fathan Bahfie, 13

G

Giyatmi Giyatmi, 13

I

Ibrahim Purawiardi, 1

K

Kurnia Trnopiawan, 13

M

Muhammad Rizki Hifdzia Fahmi, 19

S

Sonia Saraswati Meilastri, 13

Sutrisno, 21

Syoni Soepriyanto, 27

T

Toto Sudiro, 19

Y

Yayat Iman Supriyatna, 13

INDEKS KATA

A

Alumunium, 19

B

Baja Karbon, 19

D

Dekontaminasi, 13

E

Elektrolit Padatan, 27

Erosi-Cavitasi, 33

Elbow Tube, 33

F

Fusi, 13

Flame Spray, 19

G

Gadolinium Ceria (GC), 27

L

Low pressure evaporator outlet header, 33

K

Kalium hidrogen sulfat, 13

Kurvatur luar, 33

L

Lutts, 1

M

Mineral Kuroko, 1

O

Oksidasi, 19

P

Pelindian, 13

S

Sulfur, 1

Slag timah, 13

SS 430, 19

SOFC, 27

T

Trigonal, 1

Turbulensi, 33

U

Uranium, 13