



P-ISSN 0126-3188

E-ISSN 2443-3926

METALURGI

MAJALAH ILMU DAN TEKNOLOGI

VOLUME 36 Nomor 3, DESEMBER 2021

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

*Fatigue Failure in a Longitudinal Welded Elbow
of a Processing Vessel*

*Effect of Mo during the Oxidation Of Ni20Cr-XMo Alloys
at 570°C*

*The Effect of Precipitation on Microstructure and Corrosion
Behavior of Zk60 Subjected to Severe Plastic Deformation*

Produksi Besi dan Terak Titanium Kadar Tinggi dari Konsentrat
Pasir Besi atau Titanomagnetit : Ulasan Literatur

Korosi yang Dipengaruhi Mikrobiologi dan Teknologi
Pencegahannya di Industri Minyak dan Gas : *Review*

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material
Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia



METALURGI

VOLUME 36 NOMOR 3, DESEMBER 2021

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

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)
Prof. Dr. Ir. Rudi Subagja (P2MM - LIPI)
Prof. Dr. Ir. Akhmad Herman Yuwono,
M.Phil. Eng (Teknik Material Metalurgi-
Universitas Indonesia)
Dr. I Nyoman Jujur, M.Eng (PTM-BPPT)

Mitra Bestari :

Dr. Anawati, M.Sc (Fakultas MIPA,
Universitas Indonesia)
Dr. Yuliati Herbani, M.Sc (Pusat Penelitian
Fisika - LIPI)
Prof. Dr. mont. Mohammad Zaki Mubarak,
S.T, M.T (Teknik Metalurgi-Institut
Teknologi Bandung)
Dr. Asep Ridwan S. (Teknik Mesin-Institut
Teknologi Bandung)
Nofrijon Sofyan, Ph. D (Teknik Material
Metalurgi-Universitas Indonesia)
Prof. Dr. Timotius Pasang (Oregon Institute
of Technology, United State)

Redaksi :

Lia Andriyah, M.Si (P2MM- LIPI)
Tri Arini, M.T (P2MM- LIPI)
Nadia Natasha, M.Si(P2MM- LIPI)
Galih Senopati, M.T (P2MM- LIPI)

Disain Grafis :

Andri Agus Rahman, A.Md (LIPI Press)
Arif Nurhakim, M.A (PDDI LIPI)

Website :

Daniel Panghuhutan, M.Si (P2MM- LIPI)
Adi Noer Syahid, A.Md (P2MM- LIPI)

Sekretariat dan Penerbit :

Pusat Penelitian Metalurgi dan Material –
LIPI Ged. 470, Kawasan Puspiptek Serpong,
Tangerang Selatan, 15314
Telp: (021) 7560911

E-mail: jurnalmetalurgi@mail.lipi.go.id

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

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

Pengantar Redaksi.....xxii

Abstrak.....xxv

**Fatigue Failure in a Longitudinal Welded
Elbow of a Processing Vessel**

Dewa Nvoman Adnyana.....93-102

**Effect of Mo during the Oxidation of
Ni20Cr-xMo Alloys at 570 °C**

Resetiana Dwi Desiati, dkk.....103-108

**The Effect of Precipitation on
Microstructure and Corrosion Behavior of
ZK60 Subjected to Severe Plastic
Deformation**

Muhammad Rifai, dkk.....109-118

**Produksi Besi dan Terak Titanium Kadar
Tinggi dari Konsentrat Pasir Besi atau
Titanomagnetit: Ulasan Literatur**

Safira Fitri, dkk119-133

**Korosi yang dipengaruhi Mikrobiologi dan
Teknologi Pencegahannya di Industri
Minyak dan Gas: Review**

Ahmad Royani, dkk.....135-150

Indeks

PENGANTAR REDAKSI

Puji syukur Majalah Metalurgi Volume 36 Nomor 3, Desember 2021 kali ini dapat menampilkan 5 buah tulisan.

Tulisan pertama merupakan hasil kegiatan penelitian yang disampaikan oleh Dewa Nyoman Adnyana mengenai *Fatigue Failure in a Longitudinal Welded Elbow of a Processing Vessel*. Tulisan kedua disampaikan oleh Resetiana Dwi Desiati dan kawan-kawan menampilkan topik *Effect of Mo during the Oxidation of Ni20Cr-xMo Alloys at 570 °C*. Untuk tulisan ketiga dengan penulis Muhammad Rifai dan kawan-kawan mengenai *The Effect of Precipitation on Microstructure and Corrosion Behaviour of ZK60 Subjected to Severe Plastic Deformation*. Tulisan selanjutnya memiliki topik Produksi Besi dan Terak Titanium Kadar Tinggi dari Konsentrat Pasir Besi atau Titanomagnetit: Ulasan Literatur yang dipaparkan oleh Safira Fitri dan kawan-kawan. Tulisan kelima, Ahmad Royani dan kawan-kawan menyampaikan topik Korosi yang Dipengaruhi Mikrobiologi dan Teknologi Pencegahannya di Industri Minyak dan Gas: *Review*.

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

REDAKSI

UDC (OXDCF) 669.722

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

Kerusakan Fatik pada Belokan Pipa Las Longitudinal Sebuah Tanki Pemrosesan

Metalurgi, Vol. 36 No. 3 Desember 2021

Belokan (elbow) dengan las memanjang yang terbuat dari baja tahan karat austenitik tipe 316 dan digunakan sebagai saluran pembuangan (drain) pada bejana pengolahan telah mengalami kebocoran setelah baru beroperasi beberapa tahun. Fluida proses yang dikuras keluar dari bejana terdiri dari cairan asam lemak yang mengandung gas hidrogen pada suhu 150 °C dan tekanan 60 bar. Awalnya proses drain hanya dilakukan setahun sekali, namun belakangan karena seringnya terjadi perubahan jenis produk yang dibuat, frekuensi proses drain meningkat menjadi beberapa kali dalam sebulan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui jenis dan faktor penyebab terjadinya kebocoran pada belokan. Asesmen metalurgi dilakukan dengan menyiapkan sejumlah benda uji dari belokan yang bocor. Sejumlah pemeriksaan laboratorium telah dilakukan meliputi uji visual dan makroskopik, analisis komposisi kimia, pemeriksaan metalografi, uji kekerasan dan SEM (scanning electron microscope) yang dilengkapi dengan analisis EDS (energy-dispersive spectroscope). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa belokan yang bocor tersebut telah mengalami kegagalan fatik akibat pembebanan siklik yang disebabkan oleh meningkatnya frekuensi jumlah proses drain yang dilakukan melalui belokan tersebut. Faktor penyebab kegagalan fatik pada belokan kemungkinan disebabkan oleh cacat las berupa bentuk tidak sempurna (imperfect shape) akibat tonjolan logam las (weld overlap) pada dinding bagian dalam belokan di sekitar HAZ (heat-affected zone)/batas fusi dan menimbulkan konsentrasi tegangan yang tinggi di daerah itu.

Kata Kunci: Belokan dengan las memanjang, kegagalan fatik, cacat las bentuk tidak sempurna, batas fusi, konsentrasi tegangan

Fatigue Failure in a Longitudinal Welded Elbow of a Processing Vessel

Longitudinally welded elbow made of austenitic stainless steel type 316 and used as a drain line on a processing vessel had suffered damage (leakage) after it had only been in operation for a few years. Process fluid that was drained out of the vessel consists of fatty acid-containing hydrogen gas at a temperature of 150 °C and a pressure of 60 bar (g). Initially, the draining process was carried out only once a year, but recently due to frequent changes in the types of product being made, the frequency of the draining process has increased to several times a month. This study aims to determine the type and factors that have caused leakage in the elbow. The metallurgical assessment was carried out by preparing many specimens from the leaking elbow. A number of laboratory examinations were performed, including visual and macroscopic tests, chemical composition analysis, metallographic examination, hardness tests, and SEM (scanning electron microscope) equipped with EDS (energy-dispersive spectroscope) analysis. The results obtained indicate that the leaking elbow has experienced fatigue failure due to cyclic loadings caused by the increasing frequency of drain processes carried out through the elbow. The factor causing fatigue failure at the elbow is likely caused by welding defect due to poor shape (weld overlap) that formed on the inner wall of the elbow around the HAZ (heat-affected zone)/fusion boundary and causing high-stress concentrations in that area.

Keywords: Longitudinal welded elbow, fatigue failure, imperfect shape weld defect, HAZ (heat-affected zone)/fusion boundary, stress concentration

UDC (OXDCF) 620.16

Resetiana Dwi Desiati^a, Hubby Izzuddin^a, Shigenari Hayashi^b (^aResearch Center for Physics National Research and Innovation Agency Indonesia, ^b Division of Materials Science and Engineering Faculty of Engineering Hokkaido University Japan)

Efek dari Mo selama Oksidasi Paduan Ni₂₀Cr-xMo pada 570 °C

Metalurgi, Vol. 36 No. 3 Desember 2021

Telah diinvestigasi efek penambahan Mo ketika oksidasi dari paduan Ni₂₀Cr-xMo pada suhu 570 °C selama 100 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kualitas performa oksidasi dari paduan Ni₂₀Cr meningkat dengan penambahan Mo. Selama oksidasi, paduan tanpa Mo membentuk lapisan tipis NiO pada bagian luar dan lapisan tebal Cr₂O₃ yang disertai penetrasi ke dalam dari lapisan Cr₂O₃ dan area tanpa Cr. Terdapat juga pembentukan campuran Ni-Cr oksida diantara lapisan NiO dan Cr₂O₃. Sementara itu, pada paduan yang mengandung Mo, lapisan oksida yang terbentuk memiliki sebuah struktur ganda (duplex) dengan lapisan NiO di bagian luar dan lapisan Cr(Mo)-Cr-Mo di bagian dalam. Terdapat juga oksida dengan struktur poros di lapisan bagian dalam. Penambahan Mo pada paduan Ni₂₀Cr-xMo mengakibatkan perubahan perilaku oksidasi dengan mendorong pembentukan NiO dan berkurangnya difusi ke dalam menuju Cr₂O₃. Tetapi, akan lebih banyak terbentuk oksida labil yang mudah menguap dan oksida dengan struktur poros jika dilakukan penambahan lebih banyak Mo yang akhirnya menurunkan ketahanan oksidasi dari paduan Ni₂₀Cr.

Kata Kunci: Efek penambahan Molybdenum, oksidasi temperatur tinggi, paduan Ni₂₀Cr

Effect of Mo during the Oxidation of Ni₂₀Cr-xMo Alloys at 570 °C

The effect of Mo during the oxidation of Ni₂₀Cr-xMo alloys at 570 °C for 100 h was investigated. The results revealed that the oxidation performance of the Ni₂₀Cr alloys was increased by Mo addition. During the oxidation, the Mo-free alloy formed a thin NiO scale on the outer scale and a thick continuous Cr₂O₃ scale accompanied with inward Cr₂O₃ penetrations and a Cr-depleted zone. There were also mixed Ni-Cr oxides in between the NiO and Cr₂O₃ scale. While, on the Mo-containing alloys, the formed oxide had a duplex structure with a thick NiO scale on the outer scale and Cr(Mo)-Cr-Mo oxides on the internal scale. A porous oxide structure was also formed in the inner scale. The Mo addition on the Ni₂₀Cr-xMo has affected their oxidation behavior by promoting the formation of NiO scale and less the inward diffusion into Cr₂O₃ scale. But, more volatile oxides and porous oxide structures would form with higher Mo addition, resulting in lower oxidation resistance for the Ni₂₀Cr alloys.

Keywords: *Effect of molybdenum, high temperature oxidation, Ni₂₀Cr alloy*

UDC (OXDCF) 620.112

Muhammad Rifai^a, Mujamilah^a, Hiroyuki Miyamoto^b (^aCenter for Science and Technology of Advanced Material National Research and Innovation Agency Indonesia, ^bDepartment Science and Engineering Doshisha University Kyotanabe Campus Kyoto Japan)

Pengaruh Presipitasi pada Struktur Mikro dan Perilaku Korosi ZK60 terhadap Deformasi Plastis Sangat Tinggi

Metalurgi, Vol. 36 No. 3 Desember 2021

Struktur mikro dan perilaku korosi pada ZK60 yang mengalami deformasi plastis sangat tinggi (severe plastic deformation, SPD) telah diselidiki dalam hal proses penghalusan butir dan pembentukan presipitasi. ECAP (equal channel angular pressing) adalah salah satu teknik SPD yang terkenal karena keuntungannya untuk mempromosikan dislokasi dan fragmentasi butir. Billet ZK60 dipotong menjadi bentuk silinder berdiameter 10 mm untuk aplikasi material yang dapat terurai secara hayati. Proses ECAP dilakukan hingga dua lintasan dengan Route Bc pada proses temperatur 250 °C. Uji kekerasan mikro dilakukan pada logam ZK60 olahan ECAP, dan pengamatan struktur dilakukan dengan mikroskop optik dan mikroskop elektron transmisi. Perilaku korosi material diselidiki melalui kurva polarisasi anodik. Proses ECAP mendorong akumulasi dislokasi secara efisien dan pembentukan struktur berbutir sangat halus. Hal ini dapat meningkatkan karakteristik sifat mampu bentuk dari ZK60. Kekerasan juga menunjukkan peningkatan yang signifikan selama proses ECAP karena tingkat deformasi yang tinggi. Perilaku korosi dan pengamatan struktur mikro selama proses ECAP menunjukkan korelasi yang menyimpulkan bahwa penghalusan butir dan pembentukan presipitasi mempengaruhi sifat elektrokimia. Elemen paduan seperti Zn dan Zr mempromosikan film pelindung untuk korosi karena kemampuannya untuk perlindungan pitting. ECAP meningkatkan pembentukan presipitasi untuk ketahanan terhadap korosi, keseragaman struktur mikro dan sifat mampu bentuk material.

Kata Kunci: Proses deformasi plastis sangat tinggi, ZK60, presipitasi, korosi

The Effect of Precipitation on Microstructure and Corrosion Behaviour of ZK60 Subjected to Severe Plastic Deformation

Microstructure and corrosion behavior of ZK60 subjected to SPD (severe plastic deformation) has been investigated in terms of grain refinement process and precipitation formation. ECAP (equal channel angular pressing) is one of the well-known SPD techniques due to its advantages to promote dislocation and grain fragmentation. ZK60 billet was cut to a 10 mm diameter cylindrical shape for biodegradable material application. ECAP process was carried out up to two passes by Route Bc at 250 °C temperature process. Microhardness test was performed at ECAP processed sample, and the microstructural observation was carried out using an optical microscope and transmission electron microscope. The corrosion behavior of the material was investigated using an anodic polarization curve. The ECAP process promotes dislocation accumulation efficiently and ultrafine-grained structure formation. It may improve the formability characteristic of ZK60. The hardness also showed significant increment during the ECAP process due to the high level of deformation. Corrosion behaviors and microstructure observation during the ECAP process showed a correlation that concluded that grain refinement and precipitation formation influenced the electrochemical properties. The alloying element such as Zn and Zr promoted the protective film for corrosion due to their ability for pitting protection. ECAP improved the precipitation formation for corrosion resistance, microstructure uniformity, and material formability.

Keywords: Severe plastic deformation process, ZK60, precipitation, corrosion

METALURGI

ISSN 0126 – 3188

Metalurgi, Vol. 36 No. 3 Desember 2021

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

UDC (OXDCF) 620.18

Safira Fitri, Zulfiadi Zulhan, Imam Santoso (Teknik Metalurgi – Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan Institut Teknologi Bandung)

Produksi Besi dan Terak Titanium Kadar Tinggi dari Konsentrat Pasir Besi atau Titanomagnetit: Ulasan Literatur

Metalurgi, Vol. 36 No. 3 Desember 2021

Pasir besi atau titanomagnetit ditemukan di wilayah pesisir pantai Indonesia yang tersebar dari Aceh hingga pantai utara Papua. Kandungan logam berharga seperti besi, titanium, dan vanadium belum dimanfaatkan dengan baik karena hingga saat ini belum ada pabrik pengolahan dan pemurnian (smelter) di dalam negeri yang mampu mengolah pasir besi hingga menjadi produk akhir dengan nilai tambah yang tinggi. Perusahaan di dalam negeri hanya mampu mengolah pasir besi hingga menjadi konsentrat. Ulasan literatur ini disusun dengan harapan dapat menjadi salah satu langkah awal perkembangan teknologi pengolahan dan pemurnian pasir besi di Indonesia. Hasil ulasan literatur menunjukkan bahwa pasir besi atau titanomagnetit telah diproses baik menggunakan teknologi rotary kiln – electric furnace maupun tanur tiup (*blast furnace*). Penelitian terus berkembang ke arah teknologi reduksi langsung karena kemungkinannya untuk menghasilkan terak titanium dengan kadar tinggi. Artikel ini juga membandingkan parameter yang berpengaruh dalam proses reduksi langsung konsentrat pasir besi atau titanomagnetit yang terdiri dari pengaruh reaktor, reduktor, temperatur proses, dan penambahan bahan imbu. Rekomendasi juga diberikan sebagai saran untuk perkembangan penelitian selanjutnya dalam reduksi konsentrat pasir besi atau titanomagnetit.

Kata Kunci: Pasir besi, titanomagnetit, reduksi langsung, pembuatan besi

Production of Iron and High Grade Titanium Slag from Iron Sand Concentrate or Titanomagnetite: Literature Review

Iron sand or titanomagnetite are found in the coastal areas of Indonesia from Aceh to the northern coast of Papua. Precious metals such as iron, titanium, and vanadium have not been appropriately utilized because there is no processing and refining plant (smelter) in Indonesia capable of processing iron sand into a final product with high added value. Domestic companies turn iron sand into concentrate. This literature review is prepared with a high expectation that it will be one of the first steps in developing processing and refining technology for iron sand in Indonesia. Literature review shows that iron sand or titanomagnetite has been processed using either rotary kiln – electric furnace technology or blast furnace. Research continues towards direct reduction technology because of the high-grade titanium slag possibility. This article also reviews the parameters that influence direct reduction technology of iron sand or titanomagnetite, including the effect of a reactor, reducing agent, process temperature, and additives. The recommendation is made to further research development in processing iron sand or titanomagnetite concentrate.

Keywords: Iron sand, titanomagnetite, direct reduction, iron making

UDC (OXDCF) 620.112

Ahmad Royani^{a,d}, Muhammad Hanafi^b, Heddy Julistiono^c, Azwar Manaf^d (^a Pusat Riset Metalurgi dan Material Badan Riset dan Inovasi Nasional Indonesia, ^b Pusat Riset Kimia Badan Riset dan Inovasi Nasional Indonesia, ^c Pusat Riset Biologi, Badan Riset dan Inovasi Nasional Indonesia, ^d Program Studi Ilmu Material Departemen Fisika Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia)

Korosi yang dipengaruhi Mikrobiologi dan Teknologi Pencegahannya di Industri Minyak dan Gas: Review

Metalurgi, Vol. 36 No. 3 Desember 2021

Korosi yang dipengaruhi mikrobiologi atau MIC (microbiologically influenced corrosion) adalah salah satu bentuk korosi lokal yang disebabkan oleh mikroorganisme dan aktivitasnya yang merugikan fasilitas industri minyak dan gas. Keberadaan mikroorganisme dan aktivitasnya yang kompleks memainkan peranan penting dalam pembentukan biofilm dan produk korosi yang menyebabkan kerusakan peralatan. Meskipun beberapa teknik mitigasi dan pencegahan dalam upaya pengendalian mikroorganisme telah dilakukan, tinjauan mitigasi korosi yang dipengaruhi mikroorganisme masih terbatas. Tinjauan ini memberikan beberapa mikroorganisme yang terkait dengan MIC, formasi biofilm, beberapa metode deteksi untuk evaluasi mikroorganisme dan teknologi pengendalian mikroorganisme di industri minyak dan gas. Perkembangan teknologi terkini pengendalian mikroorganisme di industri lainnya juga turut dibahas. Berbagai teknologi deteksi, mitigasi, dan pencegahan diterapkan untuk mengontrol MIC yang kompleks. Namun, pengembangan teknologi untuk pengendalian MIC masih diperlukan. Pengembangan teknologi mitigasi MIC dapat mencakup penggunaan biosida ramah lingkungan untuk menggantikan biosida konvensional, penggunaan bahan antibakteri, pelapisan cat, dan bakteri pesaing untuk pengendalian biokorosi.

Kata Kunci: Biofilm, biokorosi, mikroorganisme, minyak dan gas, mitigasi

Microbiologically Influenced Corrosion (MIC) and Its Prevention Technology in Oil and Gas Industries: A Review

MIC (microbiologically influenced corrosion) is a form of local corrosion caused by microorganisms and their activities, which harm facilities of the oil and gas industries. The presence of microorganisms and their complex activities have an essential role in the biofilm formations and corrosion products that cause damage to equipment. Although several mitigation and prevention techniques in microbiological control efforts have been carried out, the mitigation review for microbiologically influenced corrosion is still limited. This review provides some of the microorganisms associated with MIC, biofilm formations, some detection methods for evaluation microorganisms, and the technology of controlling microorganisms in the oil and gas industries. The development of trend technology for controlling microorganisms in other sectors also is discussed. Various detection, mitigation, and prevention technologies are applied to control complex MICs. However, development technology for controlling MIC is still needed. The development of technologies for mitigation MIC can include using eco-friendly biocide to replace conventional biocides, antibacterial materials, coatings, and the competitor bacterial for bio-corrosion control.

Keywords: Biofilm, biocorrosion, microorganism, oil and gas, mitigation



FATIGUE FAILURE IN A LONGITUDINAL WELDED ELBOW OF A PROCESSING VESSEL

Dewa Nyoman Adnyana

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

Masuk tanggal : 12-11-2021, revisi tanggal : 27-12-2021, diterima untuk diterbitkan tanggal 28-02-2022

Abstrak

Belokan (*elbow*) dengan las memanjang yang terbuat dari baja tahan karat austenitik tipe 316 dan digunakan sebagai saluran pembuangan (*drain*) pada bejana pengolahan telah mengalami kebocoran setelah baru beroperasi beberapa tahun. Fluida proses yang dikuras keluar dari bejana terdiri dari cairan asam lemak yang mengandung gas hidrogen pada suhu 150 °C dan tekanan 60 bar. Awalnya proses drain hanya dilakukan setahun sekali, namun belakangan karena seringnya terjadi perubahan jenis produk yang dibuat, frekuensi proses drain meningkat menjadi beberapa kali dalam sebulan. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui jenis dan faktor penyebab terjadinya kebocoran pada belokan. Asesmen metalurgi dilakukan dengan menyiapkan sejumlah benda uji dari belokan yang bocor. Sejumlah pemeriksaan laboratorium telah dilakukan meliputi uji visual dan makroskopik, analisis komposisi kimia, pemeriksaan metalografi, uji kekerasan dan SEM (*scanning electron microscope*) yang dilengkapi dengan analisis EDS (*energy-dispersive spectroscope*). Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa belokan yang bocor tersebut telah mengalami kegagalan fatik akibat pembebanan siklik yang disebabkan oleh meningkatnya frekuensi jumlah proses drain yang dilakukan melalui belokan tersebut. Faktor penyebab kegagalan fatik pada belokan kemungkinan disebabkan oleh cacat las berupa bentuk tidak sempurna (*imperfect shape*) akibat tonjolan logam las (*weld overlap*) pada dinding bagian dalam belokan di sekitar HAZ (*heat-affected zone*)/batas fusi dan menimbulkan konsentrasi tegangan yang tinggi di daerah itu.

Kata Kunci: Belokan dengan las memanjang, kegagalan fatik, cacat las bentuk tidak sempurna, batas fusi, konsentrasi tegangan

Abstract

Longitudinally welded elbow made of austenitic stainless steel type 316 and used as a drain line on a processing vessel had suffered damage (leakage) after it had only been in operation for a few years. Process fluid that was drained out of the vessel consists of fatty acid-containing hydrogen gas at a temperature of 150 °C and a pressure of 60 bar(g). Initially, the draining process was carried out only once a year, but recently due to frequent changes in the types of product being made, the frequency of the draining process has increased to several times a month. This study aims to determine the type and factors that have caused leakage in the elbow. The metallurgical assessment was carried out by preparing many specimens from the leaking elbow. A number of laboratory examinations were performed, including visual and macroscopic tests, chemical composition analysis, metallographic examination, hardness tests, and SEM (scanning electron microscope) equipped with EDS (energy-dispersive spectroscope) analysis. The results obtained indicate that the leaking elbow has experienced fatigue failure due to cyclic loadings caused by the increasing frequency of drain processes carried out through the elbow. The factor causing fatigue failure at the elbow is likely caused by welding defect due to poor shape (weld overlap) that formed on the inner wall of the elbow around the HAZ (heat-affected zone)/fusion boundary and causing high-stress concentrations in that area.

Keywords: Longitudinal welded elbow, fatigue failure, imperfect shape weld defect, HAZ (heat-affected zone)/fusion boundary, stress concentration

1. INTRODUCTION

Fatigue failures generally occur in rotating equipment components due to load cycles such as pumps, compressors, turbines and others [1]-[8]. In addition, fatigue failures can also occur in stationary equipment such as piping, pressure vessels, heat exchangers, elbows, and others that experience fluctuating internal pressures [9]-[12] or due to flow-induced vibrations [13]-[14]. Although the operating load is still within the elastic range or below the yield strength of the material, however due to repeated loading conditions, local plastic deformation can occur in component area experiencing high stress concentration so that after certain operating time passed away it will cause initial cracks. In the continuation of the operation, the cracks then propagate and grow to form a pattern like beach marks with a topology of smooth cracks or fractures surface due to the rubbing effect that occurs. In the final stage when the remaining cross-sectional area of the component is no longer able to accept the working load, the component will experience a final fracture, or in case of pressurized components when the crack can penetrate the component wall and cause leakage. The fracture surface topology that occurs in component areas that experience final fracture generally shows a relatively coarser pattern when compared to component areas that experience crack propagation or beach marks. The crack pattern in the final fracture area can be ductile or brittle, depending on the type of material and loading conditions. If the signs of beach mark formation are not clearly visible, the fatigue crack propagation can be identified by formation of striations using SEM fractographs [15]-[16]. Meanwhile, in areas with final fractures, SEM fractographs usually exhibit dimple pattern in case of ductile fractures or chevron markings (or cleavage) pattern in case of brittle fractures [1]-[3].

Depending on the load and environmental conditions, fatigue failures can be classified as mechanical fatigue, thermal fatigue, and corrosion fatigue. Failures due to mechanical fatigue is mainly caused by mechanical load cycles [1]-[5], while thermal fatigue is caused by thermal load cycles due to temperature fluctuations and/or temperature gradients that occur in components [7]-[8]. Furthermore, for corrosion fatigue, formation of some localized corrosion such as pitting, fretting, cavitation, etc., may contribute and precede the fatigue failure [17]. Generally, fatigue failures can be resulted from several factors such as design, material,

manufacturing/fabrication, operation and maintenance [2], [5].

In this study, the fatigue failure occurred in the longitudinal welded elbow that was installed and used as a drain line in a processing vessel has been studied and discussed related to the factors that cause leakage in the elbow. The objective of the study is to verify the material properties and to determine whether the material used for the elbow meet the specification or suitable for its operating condition. Furthermore, the aim of the study is to establish the type, cause and mode of failure of the elbow, and based on the determination, some corrective or remedial action may be initiated that will prevent similar failure in the future.

2. MATERIALS AND METHODS

The leaking elbow as shown in Figure 1, having outside diameter of 2" was made of austenitic stainless steel 316 type. The elbow was used as a drain line of fatty acid fluid containing hydrogen gas out of a processing vessel. The elbow and its processing vessel were operated at maximum temperature of 150°C and under a pressure of 60 bar(g). According to the plant information, the drain process was initially carried out approximately once a year, but recently due to changes in the types of products made, the drain process has increased several times a month.

In this study, the leaking elbow shown in Figure 1 was cut into a number of specimens for laboratory examination. Macroscopic examination on the fracture surface of the leaking elbow was performed using a stereomicroscope. Chemical analysis on the prepared sample was carried out using optical spark emission spectrometer. The purpose of this chemical analysis was to determine whether the material used for the leaking elbow met the specification. In addition, 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 aqua-regia solution [17]. A hardness survey was also carried out on the same samples for the metallographic examination using the Vickers hardness method at a load of 5kg (HV5). Moreover, examination of some fracture surface of the leaking elbow sample was also performed using scanning electron microscopy (SEM) to determine the fracture surface topography and nature of the failure. This SEM was also equipped with an

energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis to detect the presence of any corrosion by-product.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Visual and Macroscopic Examination

In order to determine the location of the leak, the damaged elbow as shown in Figure 1 was cut-off into two halves. Figures 2 and 3 show one of the elbow halves showing the inside of the elbow. From Figures 2 and 3 it can be seen that the leaking elbow was actually made of a longitudinally welded tube and the leakage was caused by some longitudinal crack formed in the area around the longitudinal weld located between the weld metal (WM) and the heat-affected zone (HAZ), or around the fusion boundary.

The fracture surface obtained along the crack path of the elbow as shown in Figures 2 and 3 is presented in Figure 4. According to the crack topography and damage pattern, the cracked elbow as shown in Figure 4 is presumed to have suffered a fatigue fracture. This fatigue fracture is characterized by the formation of smooth beach marks [1]-[2], [17] on almost the entire fracture surface of the elbow section. Fatigue cracks can be seen clearly starting from the weld defect of imperfect shape due to weld overlap formed on the inner wall of the elbow where a high stress concentration may present.

Prior to the fatigue crack approaches the OD side of the elbow, the crack grows very rapidly and penetrates the remainder of the cross section causing a leak in the elbow. The rough fracture surface left by the fast crack is the final fracture. It can be seen from the fatigue fracture surface shown in Figure 4 that the final fracture surface area is relatively smaller than the crack propagation (beach marks) area. This suggested that the fatigue fracture of the failed elbow was produced by a low nominal stress, but under an abnormal high or severe stress concentration [17]. The low nominal stress indicated that the elbow material located around the cracked area was subjected to a low and normal loading condition during its operation, whereas the severe stress concentration was most likely taking place on the internal wall of the elbow where the weld defect due to imperfect shape present. Formation of weld defect was likely as the result of weld metal overlap occurred during elbow fabrication and could generate a high tensile stress concentration and initiated the fatigue crack. The cyclic loadings that may result in fatigue cracking at the elbow were likely affected by the frequent removal of the fatty acid liquid containing hydrogen gas out of the vessel.



Figure 1. As-received elbow for laboratory examination, showing a longitudinal line mark formed at the leakage location

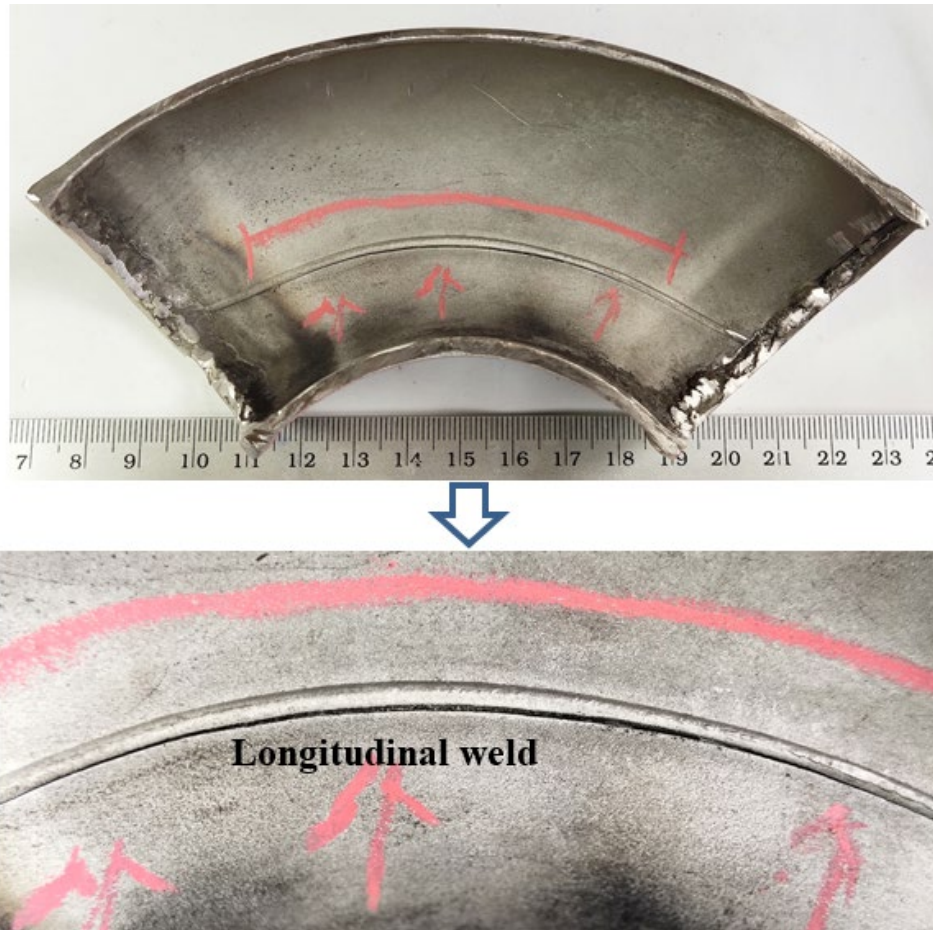


Figure 2. Close-up view at the internal surface after cutting the elbow into two halves showing a longitudinal weld that had been applied for fabricating the elbow

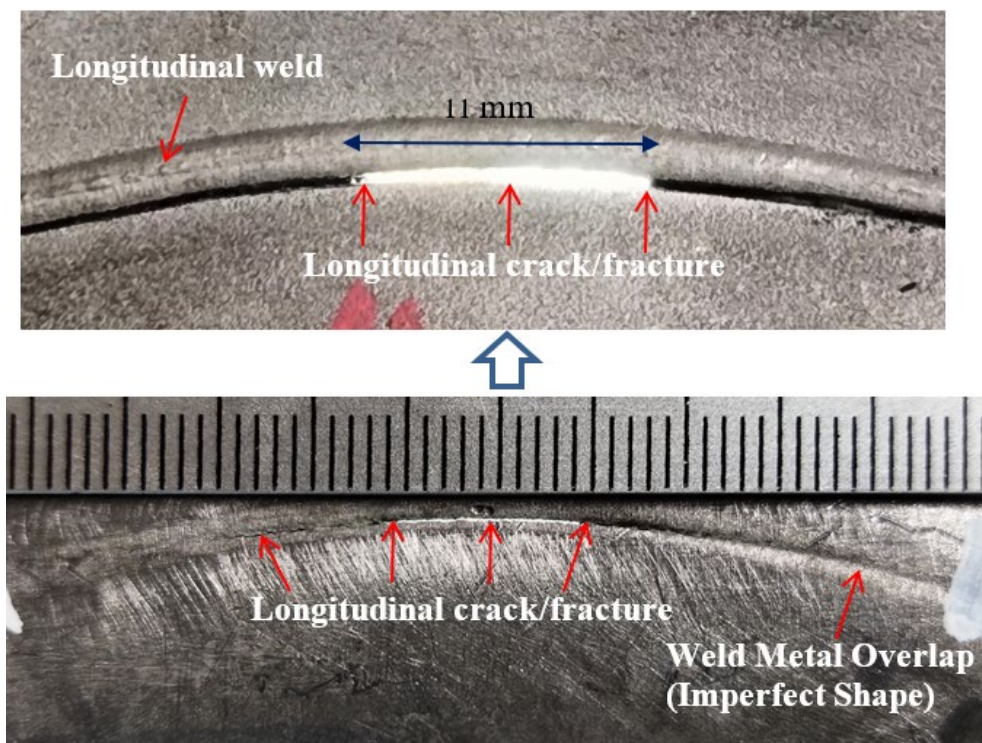


Figure 3. Close-up view of some internal wall of the elbow at leakage location revealing a crack or fracture in the longitudinal direction at the HAZ/fusion boundary of the longitudinal weld

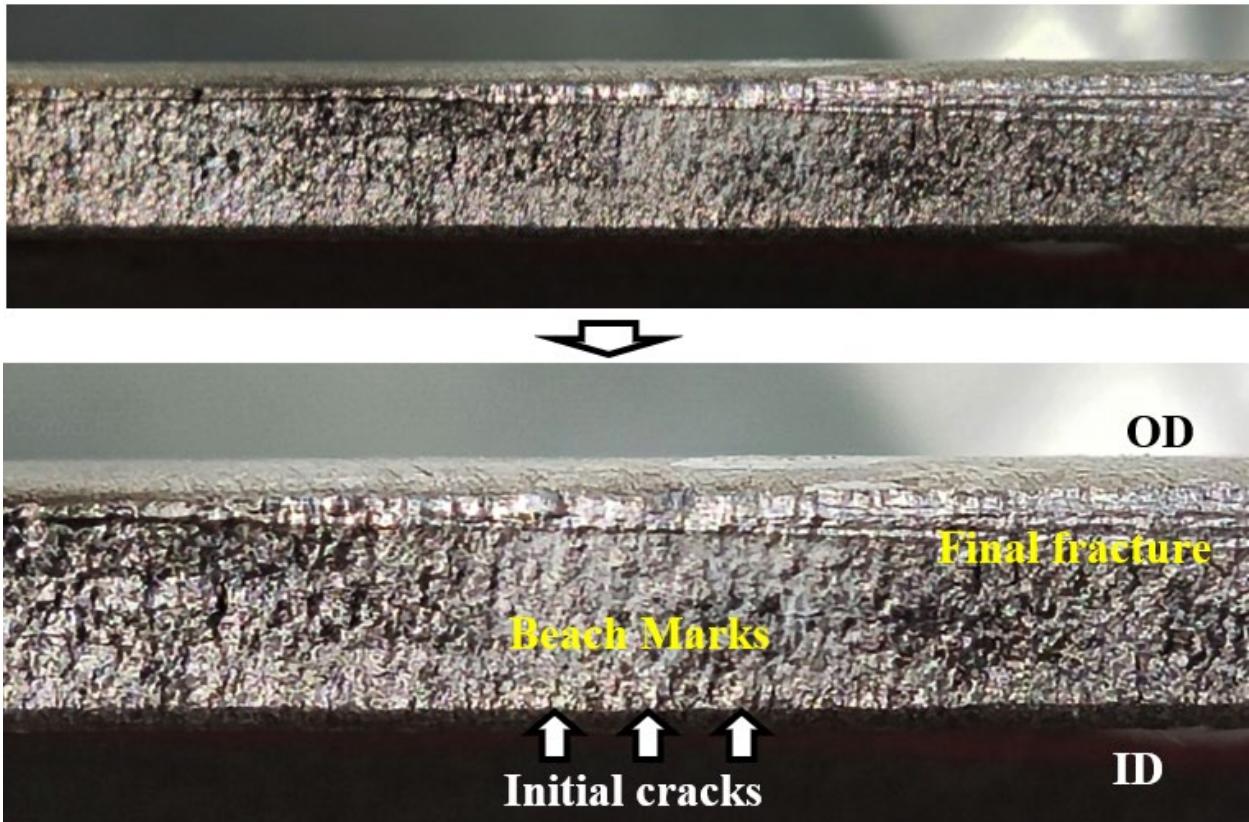


Figure 4. Low-magnification view of fracture surface of the leaking elbow pointing toward crack initiation from ID surface as well as beach marks and the final fracture at the OD side

Table 1. Results of chemical analysis obtained from the damaged elbow material in comparison with the standard material of AISI type 316 austenitic stainless steel

Element	Composition, Wt-%	
	Damaged Elbow Material	Standard Material (AISI type 316)
Fe	66.79	Balance
C	0.056	0.08 (max)
Si	0.741	1.00 (max)
Mn	1.482	2.00 (max)
P	0.026	0.045 (max)
S	0.011	0.03 (max)
Cr	17.20	16.00 - 18.00
Ni	10.85	10.00 - 14.00
Mo	2.270	2.00 - 3.00
Cu	0.189	-
V	0.083	-
Nb	0.023	-
Al	0.028	-
Ti	0.015	-
Co	0.215	-
W	0.021	-

3.2 Chemical Analysis

From the results of chemical analysis obtained on the damaged elbow material, it was found that the material used for the elbow was

completely met to the material specification of AISI type 316 austenitic stainless steel, see Table 1. This indicates that the material factor is not expected to contribute to the occurrence of

damage to the elbow. In addition, the selection of austenitic stainless steels used in elbow is considered adequate for hydrogen gas-containing environments in order to avoid possible hydrogen embrittlement.

3.3 Metallographic Examination and Analysis

For metallographic examination, two specimens were made from the damaged elbow. First specimen marked as A was located within the leaking area cut in tangential direction and prepared parallel to the elbow surface. The second specimen marked as B was obtained from location where the crack has not completely penetrated the elbow's wall thickness and prepared in transverse section.

The macrostructure and microstructures obtained from specimen A are presented in Figure 5, showing the different examination areas including the initial fatigue crack area occurring at the HAZ/fusion boundary of the weld defect, fatigue crack path or fracture surface, final fracture and secondary fracture area. The microstructures obtained consisted of all austenitic phase matrix with several twin boundaries, typical of AISI type 316 austenitic stainless steel. Figure 5 also shows that fatigue crack origins occur on the elbow's ID surface at a location between WM and HAZ or around the fusion boundary. In this area, it is clearly seen that there is some weld defect in the form of discontinuity or imperfect shape due to weld

overlap. It is estimated that in this area a high stress concentration may be present so that it can initiate the occurrence of fatigue cracks. The fatigue crack then propagates toward the OD side of the elbow forming a more or less straight path in transgranular manner and unbranched, typical of fatigue crack mechanism. Further from Figure 5 it is found that secondary fatigue cracks have also formed in the area around the fusion boundary between WM and HAZ at other location nearby the WM bead area.

Macrostructure and microstructures obtained from specimen B at location outside of the leaking area of the elbow are presented in Figure 6. The microstructures obtained were all similar to that obtained from specimen A, consisting of austenitic phase matrix with several twin boundaries

Similarly, fatigue cracks can also be seen starting from the inner wall of the elbow, namely from a weld defect formed at the HAZ/ fusion boundary which is located between HAZ and WM. Fatigue crack propagation toward the OD side appears to form a more or less straight path in transgranular manner without crack branching. However, from Figure 6 it can be seen that the secondary fatigue crack that observed in specimen A has not formed in specimen B. From Figures 5 and 6, it apparently shows that the cracks propagated in transgranular manner typical of fatigue failure.

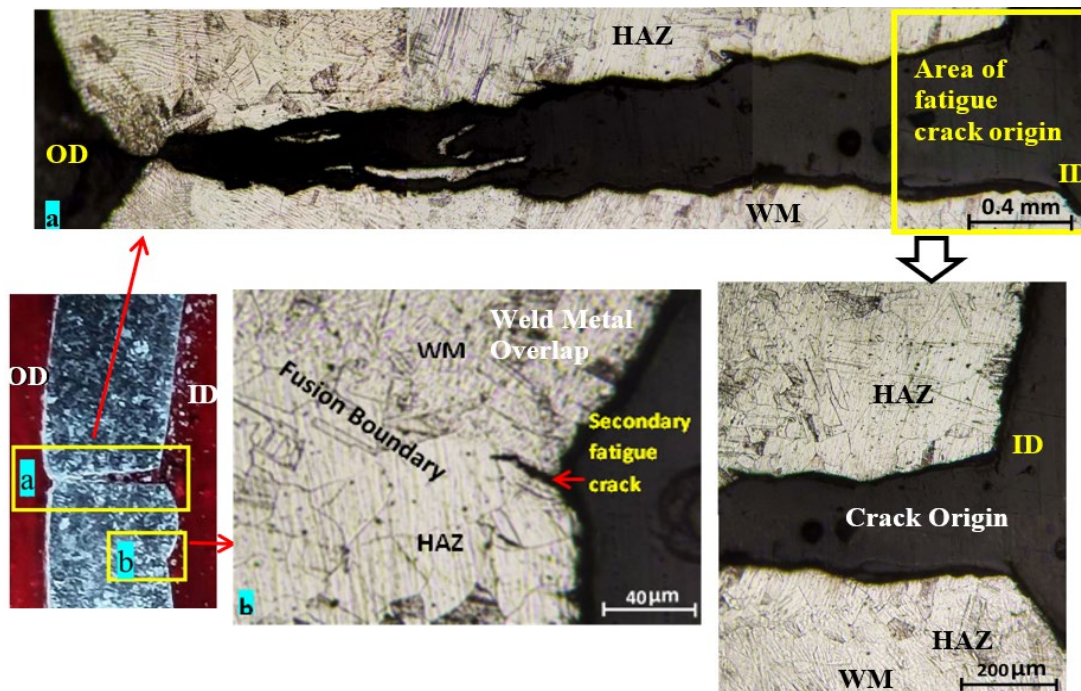


Figure 5. Macrostructure and microstructures of specimen A obtained from the leaking area showing one of the fatigue cracks that had penetrated through the elbow's wall thickness to cause leakage (etched by aqua-regia solution)

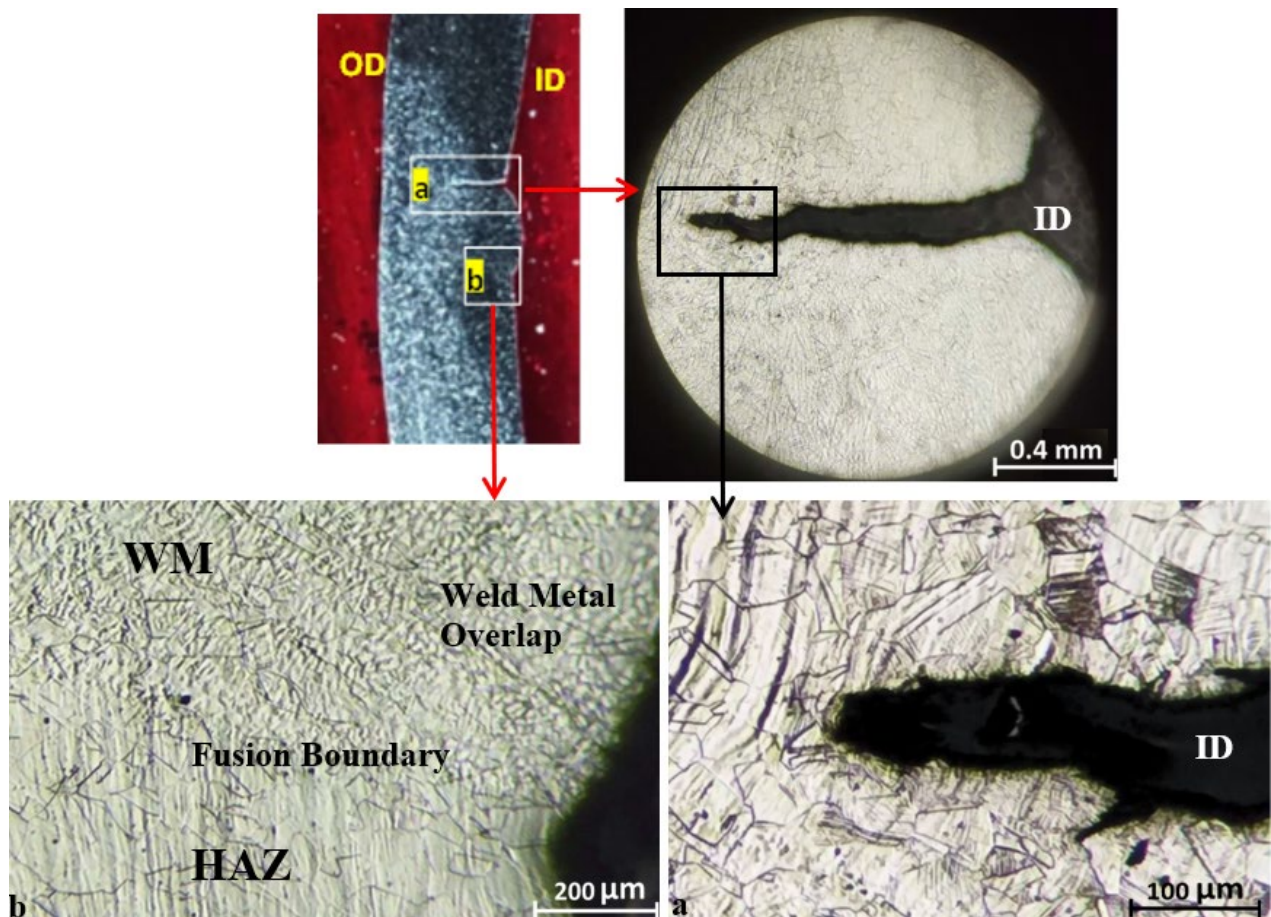


Figure 6. Macrostructure and microstructures of specimen B obtained from the other cracked area at different location from that shown in specimen A (Figure 5) showing formation of one fatigue crack that only penetrated up to the middle of the elbow's wall thickness. The fatigue crack is apparently seen to have initiated from the ID surface at location around the HAZ/fusion boundary of the longitudinal weld of the damaged elbow (etched by aqua-regia)

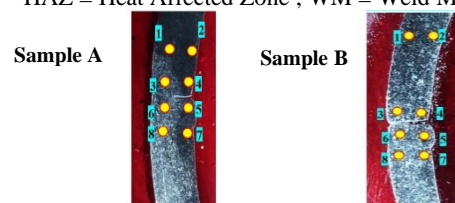
3.4 Hardness Test and Analysis

Results of hardness test obtained from specimens A and B of the damaged elbow material are presented in Table 2. It can be seen that the hardness values in the base metal (BM) and HAZ of the damaged elbow material were found ranging from 145.1 to 165.4 HV. These hardness levels are approximately within the range to the hardness levels obtained from the AISI type 316 stainless steel of 227 HV (max). From Table 2, it is also found that in the weld metal (WM) area, the range of hardness levels was relatively higher compared to that obtained from the BM and HAZ, namely 167.8-185.5 HV. These high hardness levels occurred at the WM of the elbow may be resulted from the smaller grain size that formed in the WM microstructure compared to the microstructure obtained from the BM and HAZ. The hardness value on HAZ looks the lowest because it has a coarse grain size so it is prone to cracking.

Table 2. Results of hardness test obtained from specimens A and B of the damaged elbow material using Vickers hardness method (HV) at different test locations

No	Measured Hardness (HV 5)		Test Area
	Sample A	Sample B	
1	156.6	150.4	BM
2	154.6	156.4	
3	145.1	152.9	HAZ
4	152.4	165.4	
5	167.8	177.1	WM
6	185.5	174.5	
7	154.3	148.6	HAZ
8	161.4	167.7	

Note : BM = Base Metal ;
HAZ = Heat Affected Zone ; WM = Weld Metal



3.5 SEM Fractography and EDS Analysis

SEM photographs and the corresponding EDS spectrum of elements obtained from some areas around the fatigue fracture surface of the damaged elbow are presented in Figures 7 and 8. The presence of fatigue striations shown in

Figure 7 indicated that a fatigue crack has been growing in that particular area of the damaged elbow as a result of some cyclic loadings [15]-[16]. As seen in Figure 7, the crack is growing from left to right or from inner side to the outer side of the elbow. Further from Figure 8, it is found that the damage or fracture surface deposit generally contained a number of elements from which the elbow made, such as Fe, Ni, Cr, Mo, Si and Mn. The fracture surface deposit also contained oxygen (O) and carbon (C) as elements

that may be coming from some oxides and/or other surface contamination. It can also be seen from Figure 8 that there were no particular trace elements found in the fracture surface deposit. This indicates that there was likely no any trace elements contributed to the failure of the elbow. This also confirms that the fatigue crack occurred in the elbow is apparently caused by mechanical fatigue and not due to corrosion fatigue.

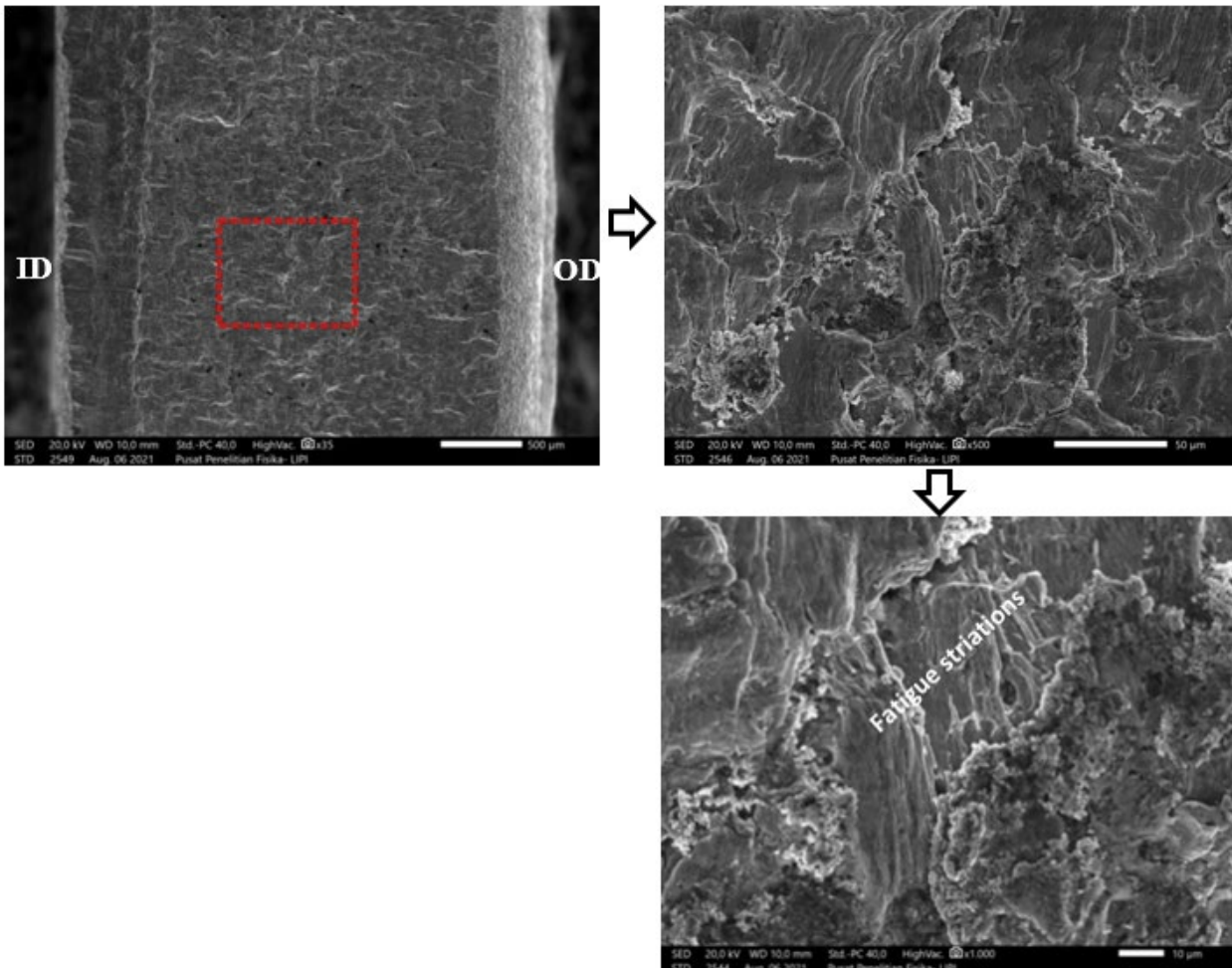


Figure 7. SEM image showing fatigue striations on the fracture surface of the leaking elbow. Formation of fatigue striations are from left to right, or from the ID side to the OD side of the damaged elbow

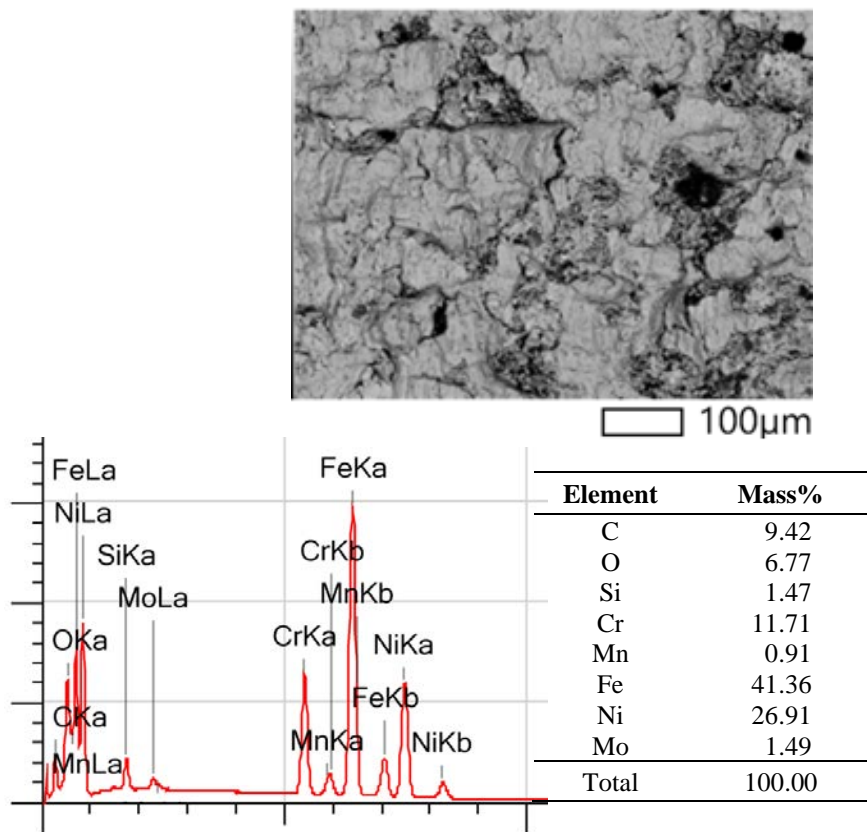


Figure 8. EDS analysis obtained from some fatigue fracture surface of the leaking elbow

4. CONCLUSIONS

According to the crack topography and mode of failure, the elbow had experienced mechanical fatigue due to the cyclic loadings occurred during the frequent draining processes carried out on the fatty acid fluid containing hydrogen gas out of the vessel. Fatigue crack was initiated from the internal wall of the elbow where the weld defect due to imperfect shape in the HAZ/fusion boundary of weld overlap present. The fatigue crack was subsequently propagated in tangential direction toward the outer side of the elbow and eventually forming the final fracture to cause leakage. The material used for the failed elbow was completely met to the material specification of AISI type 316 austenitic stainless steel. This is also supported by the microstructures obtained in which the elbow material showed all austenite phase with several twin boundaries. Furthermore, the hardness values obtained from the elbow material are in the range of hardness value of the material specification of AISI type 316 austenitic stainless steel. The results of SEM photographs obtained show that formation of some fatigue striations was observed in some of the fracture surface of the leaking elbow. This also confirms that the cracks occurred in the

cross section of the elbow are caused by the mechanism of fatigue failure due to cyclic loadings. From the results of the EDS analysis obtained, it shows that almost all of the elements contained in the fracture surface deposit of the leaking elbow come from the elbow material that is made of austenitic stainless steel. It also further confirms that the damage occurred in the elbow is obviously caused by mechanical fatigue and not due to corrosion fatigue.

ACKNOWLEDGEMENT

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) for their support and encouragement in publishing this work.

REFERENCES

- [1] V.S Marpudi and R.S Mehra, "Fatigue failure analysis of an automotive crankshaft and to find its behavior under different operating loads," *Int. J. Eng. Res. Tech*, vol. 3, no. 1, pp. 1338-1342, 2014.
- [2] D. Ariwibowo, S. Putra, S. Darmanto, J. Mrihardjono, and W. Mangestiyono, "Failure analysis of water pump shaft," *J.*

- Voc. Stud. App. Res.*, vol. 1, no. 2, pp. 27-30, 2019. Doi: <http://dx.doi.org/10.14710/jvsar.1.2.2019.27-30>.
- [3] A. Hamid, S. Nugroho, G. D. Haryadi, and Khaeroman, "Failure analysis of shaft circulating water pump (CWP) used in power plant," in *MATEC Web of Conferences 159, 02027*, pp. 1-6, 2018.
- [4] A. Roy, P. Palit, S. Das, and G. Mukhyopadyay, "Investigation of torsional fatigue failure of a centrifugal pump shaft," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 112, p. 104511, 2020. Doi: 10.1016/J.ENGFAILANAL.2020.104511.
- [5] N. J. Lourencu, M. L. A Graca, L. A. L. Franco, and O. M. M. Silva, "Fatigue failure of a compressor blade," *J. Eng. Fail. Anal.*, vol. 15, no. 8, pp. 1150-1154, 2008. Doi:10.1016/J.ENGFAILANAL.2007.11.006.
- [6] Y. J. Chen, X. Zhang, F. Wang, and X. Song, "Fatigue failure analysis and life prediction of aero engine compressor components," *J. Mat. Eng. Perform.*, vol. 28, no. 10, pp. 6418-6427, 2019. Doi : 10.1007/s11665-019-04370-y.
- [7] H. Kazempour-Liasi, A. Shafiei, and Z. Lalegani, "Failure analysis of first and second stage gas turbine blades," *J. Fail. Anal. Preven.*, vol. 19, no. 16, pp. 1673-1682, 2019. Doi :10.1007/s11668-019-00764-1.
- [8] P. Puspitasari, A. Andoko, and P. Kurniawan, "Failure analysis of a gas turbine blade : A Review," in *MATEC Web of Conferences 159, 02027*, pp. 1-9, 2021.
- [9] P. Simion, V. Dia, B. Istrate, G. Hrituleac, I. Hrituleac, and C. Munteanu, "Study of fatigue behavior of longitudinal welded pipe," in *IOP Conf. Series : Mat. Sci. and Eng.*, pp. 1034, 2016. Doi : 10.1088/1757-899X/145/2/022032.
- [10] S. M. Beden and M. K. Allawi, "Fatigue life assessment of petroleum pipe elbows," *Int. J. Cur. Eng. Tech.*, vol. 7, no. 1, pp. 92-98, 2017.
- [11] M. F. Harun, R. Mohammad, N. Othman, A. Amrin, S. Chelliapan, and N. Maarop, "Recent advancements in investigations of elbow pipe fatigue under various loading conditions," *Int. J. Mech. Eng. Tech.*, vol. 8, no. 11, pp. 510-527, 2017.
- [12] P. Arora, V. Bhasin, K. K. Vaze, D. M. Pukazhendhi, P. Gandhi, and G. Raghava, "Fatigue crack growth behavior in pipes and elbows of carbon steel and stainless steel materials," *Proc. Eng.*, vol. 55, pp. 703-709, 2013. Doi : <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2013.03.318>.
- [13] S. Odahara, Y. Murakami, M. Inoue, and A. Sueoke, "Fatigue failure by flow-induced vibration : Effect of initial defect size on cumulative fatigue damage," *JSME Int.J., Ser. A*, vol. 47, no. 3, pp. 426-437, 2004.
- [14] M. F. I. A. Fuad, N. Lukman, and A. D. Z. A. Nazari, "Flow induced vibration research of oil and gas process piping system," *Int. J. Recent Tech Eng.*, vol. 8, no. 258, pp. 1387-1390, 2016. Doi :10.35940/ijrte.B1072.0882S819.
- [15] A. J. Mc Evily and H. Matsunaga, "On fatigue striations," *Sci. Iran.*, vol. 17, no. 1, pp. 75-82, 2010.
- [16] N. T. Goldsmith, R. J. H. Wanhill, and L. Molent, "Quantitative fractography of fatigue and an illustrative case study," *J. Eng. Fail. Anal.*, vol. 96, pp. 426-435, 2019.
- [17] D. N. Adnyana, "Corrosion fatigue of a low-pressure steam turbine blade," in *J. Fail. Anal. and Preven.*, vol. 18, no. 1, pp. 162-173, 2018.



EFFECT OF Mo DURING THE OXIDATION OF Ni20Cr-xMo ALLOYS AT 570 °C

Resetiana Dwi Desiati¹, Hubby Izzuddin^{1*}, Shigenari Hayashi²

^aResearch Center for Physics, National Research and Innovation Agency
Gedung 440-442, Kawasan Puspiptek Serpong, Banten, Indonesia 15343

^b Division of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Hokkaido University
N13, W8, Kitaku, Sapporo, Hokkaido, Japan 060-8628

*E-mail: hubb001@brin.go.id

Masuk tanggal : 02-12-2021, revisi tanggal : 24-12-2021, diterima untuk diterbitkan tanggal 28-02-2022

Abstrak

Telah diinvestigasi efek penambahan Mo ketika oksidasi dari paduan Ni20Cr-xMo pada suhu 570 °C selama 100 jam. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kualitas performa oksidasi dari paduan Ni20Cr meningkat dengan penambahan Mo. Selama oksidasi, paduan tanpa Mo membentuk lapisan tipis NiO pada bagian luar dan lapisan tebal Cr₂O₃ yang disertai penetrasi ke dalam dari lapisan Cr₂O₃ dan area tanpa Cr. Terdapat juga pembentukan campuran Ni-Cr oksida diantara lapisan NiO dan Cr₂O₃. Sementara itu, pada paduan yang mengandung Mo, lapisan oksida yang terbentuk memiliki sebuah struktur ganda (duplex) dengan lapisan NiO di bagian luar dan lapisan Cr(Mo)-Cr-Mo di bagian dalam. Terdapat juga oksida dengan struktur poros di lapisan bagian dalam. Penambahan Mo pada paduan Ni20Cr-xMo mengakibatkan perubahan perilaku oksidasi dengan mendorong pembentukan NiO dan berkurangnya difusi ke dalam menuju Cr₂O₃. Tetapi, akan lebih banyak terbentuk oksida labil yang mudah menguap dan oksida dengan struktur poros jika dilakukan penambahan lebih banyak Mo yang akhirnya menurunkan ketahanan oksidasi dari paduan Ni20Cr.

Kata Kunci: Efek penambahan Molybdenum, oksidasi temperatur tinggi, paduan Ni20Cr

Abstract

The effect of Mo during the oxidation of Ni20Cr-xMo alloys at 570 °C for 100 h was investigated. The results revealed that the oxidation performance of the Ni20Cr alloys was increased by Mo addition. During the oxidation, the Mo-free alloy formed a thin NiO scale on the outer scale and a thick continuous Cr₂O₃ scale accompanied with inward Cr₂O₃ penetrations and a Cr-depleted zone. There were also mixed Ni-Cr oxides in between the NiO and Cr₂O₃ scale. While, on the Mo-containing alloys, the formed oxide had a duplex structure with a thick NiO scale on the outer scale and Cr(Mo)-Cr-Mo oxides on the internal scale. A porous oxide structure was also formed in the inner scale. The Mo addition on the Ni20Cr-xMo has affected their oxidation behavior by promoting the formation of NiO scale and less the inward diffusion into Cr₂O₃ scale. But, more volatile oxides and porous oxide structures would form with higher Mo addition, resulting in lower oxidation resistance for the Ni20Cr alloys.

Keywords: Effect of molybdenum, high temperature oxidation, Ni20Cr alloy

1. INTRODUCTION

It is well known that the corrosion performance in an oxidizing atmosphere has strongly depended on the sustainability of formed protective of oxide layer continuously on the alloy surface, such as Cr₂O₃ or Al₂O₃, and some spinels [1]-[3]. Thus, at the waste-energy power plants that operate at high temperatures and chlorine-containing atmosphere, the coating materials were mainly selected from

chromia/alumina forming alloys, such as NiCr, NiAl, NiCrAl, FeNiCr, FeCrAl-based alloys [2], [4]-[8].

Our previous study about the corrosion behavior of Ni20Cr-xMo alloys in an oxidizing chlorine-containing atmosphere has exhibited that the corrosion performance was strongly influenced by the initial oxidation behavior of the Ni20Cr alloys [9].

DOI : [10.14203/metalurgi.v36i3.610](https://doi.org/10.14203/metalurgi.v36i3.610)

© 2021 Metalurgi. This is an open access article under the CC BY-NC-SA license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

Metalurgi is Sinta 2 Journal (<https://sinta.ristekbrin.go.id/journals/detail?id=3708>) accredited by Ministry of Research & Technology, Republic Indonesia

It is very important to understand the oxidation mechanism and effect of alloying during the oxidation process to understand the corrosion mechanism in the oxidizing-chloridizing atmosphere. The alloying effect of Mo on the oxidation process at high temperature and dry air atmosphere has been studied on NiCr and FeCr-based alloys and showed the beneficial effect on increasing the oxidation resistance below 1000 °C [10]-[13] and the negative impact above 1000 °C [13]-[16]. This Mo formed volatile oxides during the oxidation process, such as MoO₃, which could degrade corrosion performance [16]-[17]. These volatile oxides depend on the concentration of Mo content and the oxidation temperature.

Therefore, the oxidation behavior of the Ni₂₀Cr-*x*Mo alloys at 570 °C will be more investigated in this study, including the effect of Mo addition.

2. MATERIALS AND METHODS

In this study, several samples of Ni₂₀Cr-*x*Mo alloys with different Mo contents (0, 1, 3, and 7 wt.%) were prepared with Ar arc-melting from metal powders with high purity. Then, to get fully γ phase, the alloy ingots were homogenized under vacuum at 1200 °C for 48 h. Samples were cut from the ingots with a thickness of approximately 1 mm. Then, the surface samples were prepared by mechanical polishing using SiC papers and 3 μ m diamond paste. The samples were ultrasonically cleaned for 15 min before oxidation tests.

The cyclic oxidation tests were performed for up to 100 h at 570 °C in a muffle furnace under an air atmosphere. The oxidation mass gain was measured after 4, 9, 16, 25, 49, and 100 h at room temperature.

Due to a very thin formed oxide scale formed on the sample surfaces during the oxidation tests, the focused ion beam milling (JEOL JIB-4601F) was used to prepare cross-section samples. The oxide structure formed on the cross-section samples and mapping distribution of each element were examined and analyzed using FE-SEM-EDS JEOL, JSM-7001FA (field emission-scanning electron microscope- energy dispersive x-ray spectroscopy). The depth profile distribution of each element formed on the oxide scales was analyzed using glow discharge optical emission spectroscopy (Jobin-Yvon 5000 RF) with radiofrequency (RF) of 13.56 MHz and power of 35 W. The oxide products' phase identification was analyzed using the XRD (x-ray diffraction) Rigaku SmartLab in the Bragg-Brentano geometry using Cu K α 1 radiation ($\lambda = 0.15405$

nm) in the range of 20-90° with a step size of 0.02 and 4 s per step. To identify the structural phases from XRD patterns, the QualX2 software with the POW_COD database was used [18].

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1 Oxidation Kinetic

Figure 1 shows the oxidation kinetics of the Ni₂₀Cr-*x*Mo alloys during the oxidation test. The mass oxidation gain of all Mo-containing alloys was lower than that of Mo-free alloy, indicating that Mo addition improved the oxidation performance of the Ni₂₀Cr alloys. The lowest oxidation mass gain was obtained by the 1 Mo alloy, while with higher Mo addition up to 7 wt. % would increase the oxidation mass gain of the Ni₂₀Cr alloys.

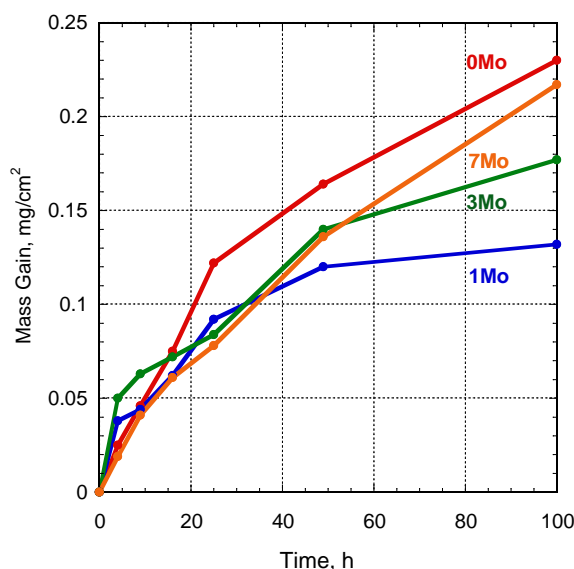


Figure 1. Oxidation mass gain of the Ni₂₀Cr-*x*Mo alloys at 570 °C for 100 h

All the kinetic profiles exhibited two stages of oxide growth: an early stage with a fast oxidation rate followed by a steady oxide growth. The Mo-free alloy profile displayed prolonged the early stage until 25 h, while the profiles of Mo-containing alloys showed quick the early stage between 4-9 h, with increasing the Mo content higher than 3 wt. %, the early stage with a fast oxidation rate was prolonged from 4 h to became 9 h.

3.2 Cross-Section Images dan EDS Mapping

The cross-section images of Mo-free alloy and 7 Mo-alloy after 100 h of oxidation at 570 °C were presented in Fig. 2 and Fig.3. These cross-sections were prepared by the FIB (focused ion beam milling) method. The cross-section images show that oxide scales formed on the Mo-free alloy were thicker than on the 7 Mo alloy, and

this is in accordance with the oxidation kinetic profile.

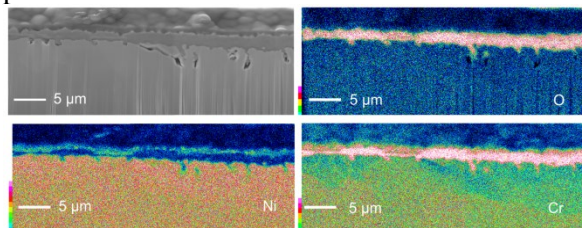


Figure 2. Cross-section of Mo-free alloy with elemental distribution maps after 100 hr of oxidation[9]

The oxide scales formed on the Mo-free alloy consisted of a single thick continuous Cr oxide (approximately 1.95 μm) accompanied with some inwards Cr oxide penetrations, as shown in Fig. 2. There was a very thin constant Ni oxide above the Cr oxide. It has also been observed that a Ni-Cr rich oxide was formed on most interface areas, while a Ni rich-Cr oxide was formed on small parts of the interface areas between Cr oxide and Ni Oxide. Similar structures were observed by L. Luo et. al., [19]. X.Yu et. al., [20] have also regarded this Ni rich-Cr oxide as metastable $\text{Ni}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_{1-y}$ phase with 4 at% \sim 27 at% Cr doping. Beneath the Cr oxide penetrations, some voids and a Cr depleted zone were observed. The Cr depleted zone was formed due to the massive growth of the Cr oxide formation.

Meanwhile, the oxide scales formed on 7 wt.% containing alloy had a duplex oxide structure with a thick Ni oxide (around 1 μm) on the outer scale and an inner Cr rich oxide scale. The Mo oxide was observed in the inner layer and the Cr oxide. The inner layer was very porous in areas where the Mo was detected indicate that these oxides were volatile. The porous oxide structure was also observed in the previous study by D. Yun et. al., [10]. The formation of the volatile oxides is why the oxidation kinetic of 7 Mo alloy was higher than the 3 and 1 wt. % Mo-containing alloys, as discussed by N. Birks et. al., [17]

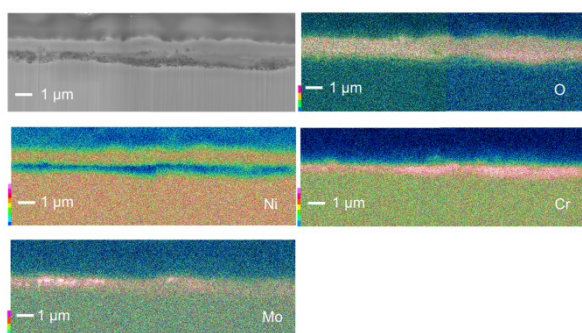


Figure 3. Cross-section of 7 Mo-alloy with elemental distribution maps after 100 hr of oxidation [9]

3.3 GDOS (Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy) Depth Profile

To validate the FESEM-EDS observation, the oxide scales formed on Mo-free alloy and 7Mo alloy after 100 h of oxidation at 570 $^{\circ}\text{C}$ were examined using GDOES (glow discharge optical emission spectroscopy), which is shown in Fig. 4 as a depth profile distribution of each element.

The depth profile of Mo-free alloy shows that the structure of the oxide scale consisted of a Ni rich-Cr oxide on the outer scale oxide than followed by Cr oxide on the inner scale. Although the distance could not accurately measure the thickness of the oxide scale, the oxide structure information was similar to the FESEM-EDS (field emission-scanning electron microscope- energy dispersive x-ray spectroscopy) result, as shown in Fig. 2.

Meanwhile, the depth profile of 7 Mo-alloy exhibited the duplex structure of a Ni oxide on the outer scale and a mix Cr-Mo oxide on the inner scale. Similar to the depth profile of Mo-free alloy, the depth profile of 7 Mo-alloy has the same structure which was observed on the FESEM-EDS image in Fig. 3.

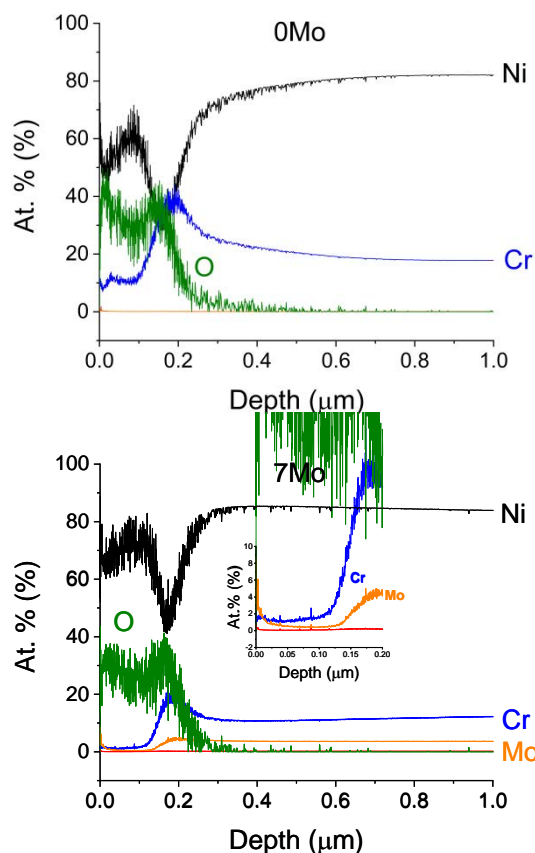


Figure 4. Depth profile of formed oxide scales on the Mo-free and 7 Mo alloy samples after 100 hr of oxidation

3.4 XRD (X-Ray Diffraction) Profile

Figure 5 shows the XRD (x-ray diffraction) profile of Ni20Cr-xMo alloys after 100 h of oxidation at 570 °C. The peaks of the XRD profile of Mo-free alloy were mainly detected as Cr₂O₃, NiO, Ni, and NiCr₂O₄. The Ni phase was initially from the substrate, thus the other phases were from the formed oxide scale. The Ni and Cr oxide formed on the oxide scale was confirmed as Cr₂O₃ and NiO from the XRD profile, respectively. The NiCr₂O₄ phase was correlated with the most areas of mixed NiCr oxide on the interface between NiO and Cr₂O₃, as shown in Fig. 3

Meanwhile, Cr₂O₃, NiO, Ni, and MoO₂ were detected on all peaks of the XRD profile of Mo-containing alloys. The NiO phase was correlated with the Ni oxide formed on the outer scale, while the Cr₂O₃ and MoO₂ were incorporated with a mix of Cr rich-Mo oxide formed on the inner scale.

The XRD results have confirmed the previously presented results from the FESEM-EDS images and the GDOES depth profiles.

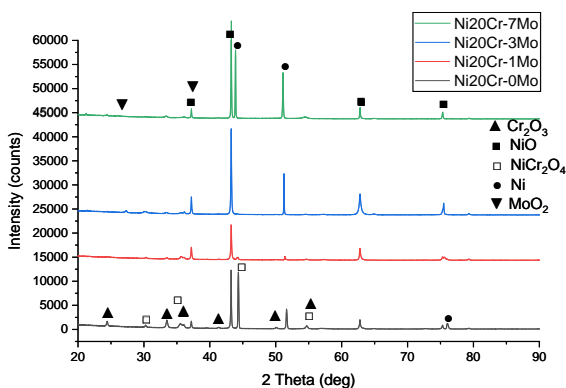
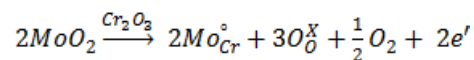


Figure 5. XRD profiles of the Ni20Cr-xMo alloys after 100 hr of oxidation

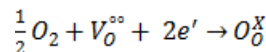
Unlike the Mo-free alloy, the outer scale formed on the 7 Mo-alloy consisted of Ni oxide only. This finding was elaborated from the XRD profile of Mo containing alloys that no NiCr oxide phase was detected, and only a very small amount of Cr on the outer scale (1-2 at. %) was detected from the inserted graph in the GDOES depth profile of the 7 Mo-alloy. Mo was also detected on the inserted graph, but with a more significant concentration than Cr instead (6 at. %). This result was found differently than from the previous studies [20]-[21]. The discovery of Mo on the outer scale might be why the Ni oxide formation on the outer scale of the 7 Mo-alloy was thicker than that formed on the Mo-free alloy. The Mo addition was able to promote the

formation of Ni oxide during the oxidation process.

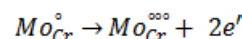
Figure 3 exhibited that the Mo EDS signal was influential, particularly on the right area of the inner scale but was less intense on other areas. On the regions with a strong indication of Mo, the porosity of the oxide scale was higher than that with a less severe Mo movement. Here, it might be that in these areas, a certain amount of Mo was doped on the chromium scale and reduced the oxygen vacancy, as explained by D. Yu et al. This Mo doping altered the chromium defect structure and suppressed the inward diffusion resulting in better oxidation performance [10].



(1)



(2)



(3)

This is why the oxidation resistance of Mo-containing alloys was better than that of the Mo-free alloy.

The effect of Mo doping by suppressing the inward diffusion will be less effective with higher Mo content, as shown on the XRD profile. The intensity of MoO₂ peaks was increased with higher Mo content in the Ni20Cr alloys (Fig. 5). More porous oxide structures on the inner scale might be more formed on the 3 and 7 Mo-alloys than 1 Mo-alloy due to a high volatile oxide of MoO₂. With these porous oxide formations, the chromium scale became less protective, leading to more Ni diffusion outwardly and a thicker NiO scale on the outer scale. This result has confirmed that the oxidation performance was decreased with increasing the Mo content on the Mo-containing alloys (see Fig. 1).

4. CONCLUSIONS

The oxidation study of the Ni20Cr-xMo alloys at 570 °C has been analyzed thoroughly in this study. Based on the overall results, which have been explained above, it can be summarized that the mass oxidation gain of the binary Ni20Cr alloy was the highest. The oxide scale formed on

the binary Ni20Cr alloy consisted of a NiO scale on the outer scale and a thick Cr₂O₃ scale accompanied with inward Cr₂O₃ penetrations and a Cr-depleted zone. Mixed Ni-Cr oxides were formed in between NiO and Cr₂O₃ scale. Mo addition was effectively able to increase the oxidation resistance of the Ni20Cr alloys. The optimum Mo addition to the Ni20Cr alloys was 1 wt.%. The oxide scale formed on the Mo-containing alloys was a duplex structure with a thick NiO scale on the outer scale and Cr(Mo)-(Cr-Mo) combined oxides on the inner scale. A porous oxide structure was also formed in the inner scale. Mo addition has affected the oxidation behavior of the Ni20Cr-xMo alloys by promoting the formation of NiO scale and suppressing the inward diffusion into the Cr₂O₃ scale. But, higher Mo addition would lead to more volatile oxides and porous oxide structures, resulting in lower oxidation resistance for the Ni20Cr alloys.

ACKNOWLEDGEMENT

The author was very grateful to the Nano - Micro Materials Analysis Division, and the High Voltage Electron Microscope laboratory-Graduate School of Engineering, Hokkaido University for all support during the characterization process used in this study.

REFERENCES

- [1] M. Schütze, M. Malessa, V. Rohr, and T. Weber, "Development of coatings for protection in specific high temperature environments," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 7, pp. 3872-3879, 2006. Doi: 10.1016/J.SURFCOAT.2006.07.262.
- [2] R. Bender and M. Schütze, "The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part II: Experimental investigations," *Mater. Corros.*, vol. 54, no. 9, pp. 652-686, 2003. Doi: 10.1002/maco.200303673.
- [3] R. Jafari and E. Sadeghi, "High-temperature corrosion performance of HVAF-sprayed NiCr, NiAl, and NiCrAlY coatings with alkali sulfate/chloride exposed to ambient air," *Corros. Sci.*, vol. 160, p. 108066, 2019. Doi: 10.1016/j.corsci.2019.06.021.
- [4] A. Zahs, M. Spiegel, and H. J. Grabke, "Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C," *Corros. Sci.*, vol. 42, no. 6, pp. 1093-1122, 2000. Doi: 10.1016/S0010-938X(99)00142-0.
- [5] R. Bender and M. Schütze, "The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres. Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities," *Mater. Corros.*, vol. 54, no. 8, pp. 567-586, 2003. Doi: 10.1002/maco.200390129.
- [6] Y. Kawahara, Kawahara, and Yuuzou, "An overview on corrosion-resistant coating technologies in biomass/waste-to-energy plants in recent decades," *Coatings*, vol. 6, no. 3, p. 34, 2016. Doi: 10.3390/coatings6030034.
- [7] E. Sadeghimeresht, L. Reddy, T. Hussain, N. Markocsan, and S. Joshi, "Chlorine-induced high temperature corrosion of HVAF-sprayed Ni-based alumina and chromia forming coatings," *Corros. Sci.*, vol. 132, pp. 170-184, 2018. Doi: 10.1016/J.CORSCI.2017.12.033.
- [8] E. Sadeghi, N. Markocsan, and S. Joshi, "Advances in corrosion-resistant thermal spray coatings for renewable energy power plants. Part I: Effect of composition and microstructure," *J. Therm. Spray Technol.*, vol. 28, no. 8, pp. 1749-1788, 2019. Doi: 10.1007/s11666-019-00938-1.
- [9] H. Izzuddin, S. Hayashi, S. Yoneda, T. Kogin, E. Ishikawa, and M. Noguchi, "Effect of Mo on corrosion behavior of Ni20Cr- x Mo alloys in air with NaCl-KCl-CaCl₂ vapor at 570°C," *Mater. Corros.*, vol. 71, no. 9, pp. 1488-1499, 2020. Doi: 10.1002/maco.201911469.
- [10] D. W. Yun, H. S. Seo, J. H. Jun, J. M. Lee, and K. Y. Kim, "Molybdenum effect on oxidation resistance and electric conduction of ferritic stainless steel for SOFC interconnect," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 37, no. 13, pp. 10328-10336, 2012. Doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.04.013.
- [11] A. Ul-Hamid, A. I. Mohammed, S. S. Al-Jaroudi, H. M. Tawancy, and N. M. Abbas, "Evolution of oxide scale on a Ni-Mo-Cr alloy at 900 °C," *Mater. Charact.*, vol. 58, no. 1, pp. 13-23, 2007. Doi: 10.1016/j.matchar.2006.03.005.
- [12] H. J. Mathieu and D. Landolt, "An investigation of thin oxide films thermally grown in situ on Fe₂₄Cr and Fe₂₄Cr₁₁Mo by auger electron spectroscopy and X-ray photoelectron

- spectroscopy,” *Corrosion Science*, vol. 26, no. 7, pp. 547-559, 1986. Doi: 10.1016/0010-938X(86)90022-3.
- [13] N. Hussain, K. A. Shahid, I. H. Khan, and S. Rahman, “Oxidation of high-temperature alloys (superalloys) at elevated temperatures in air: I,” *Oxid. Met.*, vol. 41, no. 3-4, pp. 251-269, 1994. Doi: 10.1007/BF01080783.
- [14] F. A. Khalid, N. Hussain, and K. A. Shahid, “Microstructure and morphology of high temperature oxidation in superalloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 265, no. 1-2, pp. 87-94, 1999. Doi: 10.1016/S0921-5093(98)01181-2.
- [15] J. L. González Carrasco, P. Adeva, and M. Aballe, “The role of microstructure on oxidation of Ni-Cr-Al base alloys at 1023 and 1123 K in air,” *Oxid. Met.*, vol. 33, no. 1-2, pp. 1-17, 1990. Doi: 10.1007/BF00665666.
- [16] L. Qin, Y. Pei, S. Li, X. Zhao, S. Gong, and H. Xu, “Role of volatilization of molybdenum oxides during the cyclic oxidation of high-Mo containing Ni-based single crystal superalloys,” *Corros. Sci.*, vol. 129, no. May, pp. 192-204, 2017. Doi: 10.1016/j.corsci.2017.08.025.
- [17] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the high-temperature oxidation of metals*. Cambridge: Cambridge University Press, pp. 93, 2006.
- [18] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, and R. Rizzi, “QUALX2.0: A qualitative phase analysis software using the freely available database POW-COD,” *J. Appl. Crystallogr.*, vol. 48, pp. 598-603, 2015. Doi: 10.1107/S1600576715002319.
- [19] L. Luo, L. Zou, D. K. Schreiber, D. R. Baer, S. M. Bruemmer, G. Zhou, C. M. Wanga, “In-situ transmission electron microscopy study of surface oxidation for Ni-10Cr and Ni-20Cr alloys,” *Scr. Mater.*, vol. 114, pp. 129-132, 2016. Doi: 10.1016/j.scriptamat.2015.11.031.
- [20] X. X. Yu, A. Gulec, C. M. Andolina, E. J. Zeitchick, K. Gusieva, J. C. Yang, J. R. Scully, J. H. Perepezko, L. D. Marks, “In situ observations of early stage oxidation of Ni-Cr and Ni-Cr-Mo alloys,” *Corrosion*, vol. 74, no. 9, pp. 939-946, 2018. Doi: 10.5006/2807.
- [21] A. Y. W. W. Lin, A. Müller, X. xiang Yu, A. M. Minor, and L. D. Marks, “Early-stage NiCrMo oxidation revealed by cryo-transmission electron microscopy,”

Ultramicroscopy, vol. 200, no. September 2018, pp. 6-11, 2019. Doi: 10.1016/j.ultramic.2019.01.012.



THE EFFECT OF PRECIPITATION ON MICROSTRUCTURE AND CORROSION BEHAVIOUR OF ZK60 SUBJECTED TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Muhammad Rifai^a, Mujamilah^a, Hiroyuki Miyamoto^b

^aCenter for Science and Technology of Advanced Material, National Research and Innovation Agency
Gedung 42, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Banten, Indonesia 15343

^bDepartment Science and Engineering, Doshisha University, Kyotanabe Campus
1-3 Tataru Miyakodani, Kyotanabe-shi, Kyoto-fu, Kyoto, Japan 610-0394

*E-mail: mrifai@batan.go.id

Masuk tanggal : 25-10-2021, revisi tanggal : 28-12-2021, diterima untuk diterbitkan tanggal 28-02-2022

Abstrak

Struktur mikro dan perilaku korosi pada ZK60 yang mengalami deformasi plastis sangat tinggi (*severe plastic deformation, SPD*) telah diselidiki dalam hal proses penghalusan butir dan pembentukan presipitasi. ECAP (*equal channel angular pressing*) adalah salah satu teknik SPD yang terkenal karena keuntungannya untuk mempromosikan dislokasi dan fragmentasi butir. Billet ZK60 dipotong menjadi bentuk silinder berdiameter 10 mm untuk aplikasi material yang dapat terurai secara hayati. Proses ECAP dilakukan hingga dua lintasan dengan Route Bc pada proses temperatur 250 °C. Uji kekerasan mikro dilakukan pada logam ZK60 olahan ECAP, dan pengamatan struktur dilakukan dengan mikroskop optik dan mikroskop elektron transmisi. Perilaku korosi material diselidiki melalui kurva polarisasi anodik. Proses ECAP mendorong akumulasi dislokasi secara efisien dan pembentukan struktur berbutir sangat halus. Hal ini dapat meningkatkan karakteristik sifat mampu bentuk dari ZK60. Kekerasan juga menunjukkan peningkatan yang signifikan selama proses ECAP karena tingkat deformasi yang tinggi. Perilaku korosi dan pengamatan struktur mikro selama proses ECAP menunjukkan korelasi yang menyimpulkan bahwa penghalusan butir dan pembentukan presipitasi mempengaruhi sifat elektrokimia. Elemen paduan seperti Zn dan Zr mempromosikan film pelindung untuk korosi karena kemampuannya untuk perlindungan pitting. ECAP meningkatkan pembentukan presipitasi untuk ketahanan terhadap korosi, keseragaman struktur mikro dan sifat mampu bentuk material.

Kata Kunci: Proses deformasi plastis sangat tinggi, ZK60, presipitasi, korosi

Abstract

Microstructure and corrosion behavior of ZK60 subjected to SPD (severe plastic deformation) has been investigated in terms of grain refinement process and precipitation formation. ECAP (equal channel angular pressing) is one of the well-known SPD techniques due to its advantages to promote dislocation and grain fragmentation. ZK60 billet was cut to a 10 mm diameter cylindrical shape for biodegradable material application. ECAP process was carried out up to two passes by Route Bc at 250 °C temperature process. Microhardness test was performed at ECAP processed sample, and the microstructural observation was carried out using an optical microscope and transmission electron microscope. The corrosion behavior of the material was investigated using an anodic polarization curve. The ECAP process promotes dislocation accumulation efficiently and ultrafine-grained structure formation. It may improve the formability characteristic of ZK60. The hardness also showed significant increment during the ECAP process due to the high level of deformation. Corrosion behaviors and microstructure observation during the ECAP process showed a correlation that concluded that grain refinement and precipitation formation influenced the electrochemical properties. The alloying element such as Zn and Zr promoted the protective film for corrosion due to their ability for pitting protection. ECAP improved the precipitation formation for corrosion resistance, microstructure uniformity, and material formability.

Keywords: Severe plastic deformation process, ZK60, precipitation, corrosion

1. INTRODUCTION

Biomaterial application has been investigated rapidly due to high demand in the industrial health sector. Several biomaterial candidates are titanium [1]-[3], stainless steel, and alloy material [4]-[6]. The prospect biomaterial can be used to replace the damage of human body parts related to specific purposes [1]-[2]. There are several unwanted characteristics of biomaterial, such as inflammatory and irritation. Magnesium and magnesium alloys have been investigated to solve this problem due to their biodegradable characteristics [7]-[11]. This material can support the damaged tissue and control the healing time of body parts due to its good biocompatibility and excellent response to simulated body fluid [8],[10]. Magnesium alloys have been used for the industrial sector such as automotive and electronics due to high strength, lower density, and good formability [7]-[11]. It also can be used as a biodegradable biomaterial implant due to its non-toxic behavior. Still, magnesium alloys have several disadvantages, such as difficulty to be processed at low temperature due to its low melting points and crystal structure. The magnesium alloys also show low corrosion resistance and are non-reactive to alkaline metals [10]-[11].

Magnesium alloy can be tolerated in the human body and sent out safely due to the degradation level of the materials. However, the corrosion rate of magnesium is faster than other materials, such iron alloy as a highly active material, and the gas bubbles problem has occurred during the corrosion, which might influence the human body due to high inflammatory to the tissue [9],[11]. Magnesium alloys were proposed to improve the material's properties, but they have lower strength and less inert; therefore, it needs to be improved by materials treatments. High strength, good ductility and degradation control of magnesium alloy are required in the cardiovascular application [12]-[16]. Elements additions and material treatments are several ways to get the specific target of the material application, which influences materials' strength and corrosion behaviour. The magnesium alloys exhibited dislocation motions due to the limitation of the slip plane [8],[10]-[11],[17]. This behaviour will be influenced by plastic deformation applied to the material [17]. Based on theoretical slip systems [18], the plastic deformation will reach homogeneous behaviour after applied on more than four slip planes; however, the magnesium alloy has a HCP (hexagonal closed pack) crystal

structure which basal slip systems. This characteristic shows high ductility at room temperature due to the twinning effect of plastic deformation on the material.

The SPD (severe plastic deformation) is well known to produce UFG (ultrafine-grained) structures due to the grain refinement process [19]. This technique can reduce the grain size below two micrometres with low cycles by the SPD process [19]-[20]. The SPD process will be used on magnesium alloy to overcome its disadvantages as a biodegradable biomaterial [17]-[20]. The grain refinement process by the SPD technique shows a unique microstructure evolution and corrosion behaviour among high-temperature metallic materials [17]-[18]. The ECAP (equal channel angular pressing) as the SPD technique exhibits an efficient process to produce UFG structure material, especially for biomaterial application [18].

Controlling the mechanical and electrochemical properties can be done by material processing such as the ECAP process. The ECAP process promotes high strength and homogeneous structure by precipitation formation [21]-[22]. The ECAP process also influences the mechanical properties and corrosion behaviour of metallic material, especially magnesium alloys [21]-[23]. Most researchers have intended this matter [21]-[23], especially on magnesium alloy corrosion behaviour, but the biodegradable behaviour has not been explained adequately. Several parameters that influence the corrosion behaviour are microstructure, temperature and pH value [24]-[27].

ZK60 is a good biomaterial candidate for cardiovascular application due to its good biocompatibility and biomaterial requirements. ZK60 contains Zn and Zr, which can be absorbed into the human body without affecting the organs [24]-[27]. This alloying element can improve the corrosion resistance and mechanical properties. ECAP is used to carry out the SPD process due to their excellent characteristic to form the metallic material, especially on ZK60 [24]. ECAP promotes a high deformation level equal to almost one equivalent strain and generates UFG efficiently. No publication discussed the corrosion behaviour of ZK60 in the view precipitation formation in detail. This work aims to study and investigate the effect of microstructural evolution on the corrosion behaviour of magnesium alloy ZK60 subjected ECAP process in terms of grain refinement and fine particles appearance, which focuses on biomaterial implant application.

2. MATERIALS AND METHODS

The magnesium alloy of ZK60 was used in the ECAP (equal channel angular pressing) process. The billet's dimension was cut 10 mm diameter and 55 mm length, and then it was heat-treated at 350 °C for 24 hours. The ECAP process was carried at 110° inner angle and the billet was processed by route Bc up to two passes with the pressing speed of 10 mm/minutes at 250 °C. The ECAP die was equipped with four heater pins, which can distribute the heat at all parts of the ECAP die. The billets were swab with lubricants to avoid some friction during the ECAP process. The ECAP process was carried out using Autograph 500kN. Route Bc was done by rotating the billet as 90° every passing number. The mechanical properties of solution treatment and ECAP processed sample were measured using the Vickers hardness test on the transverse plane.

The microstructure was observed using optical microscope and TEM (transmission electron microscope) at the transverse plane. The corrosion behaviour was measured using a potentiodynamic polarization graph. The three-electrode method, which contains reference electrodes of platina, Ag/AgCl and saturated KCl, was used to evaluate the corrosion behaviour (Hokuto HZ5000).

3. RESULTS

As Figure 1 shows the ECAP (equal channel angular pressing) processed billets up to two passes, (a) solution treated, (b) one pass and (c) two passes ECAP. The dimension of billets did not change in length and diameter after the ECAP process. The ECAP process on ZK60 was carried out at higher than recrystallization temperature. The processing temperature-induced faster grain refinement and good formability of material during the ECAP process.

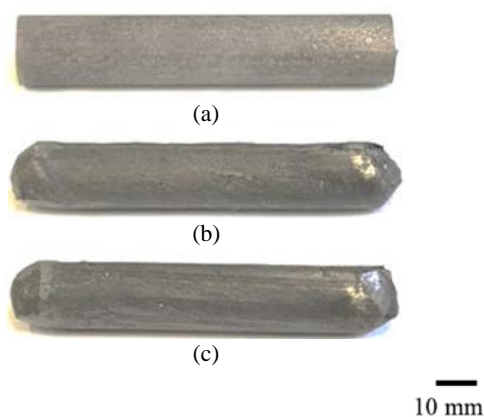
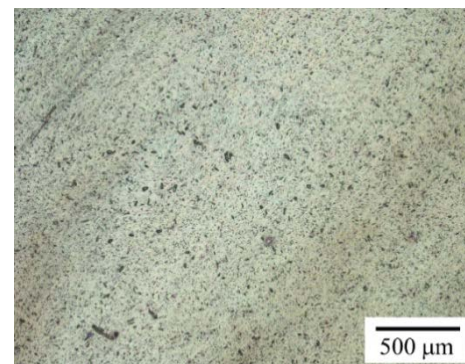
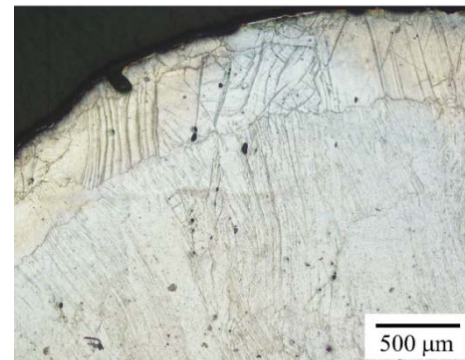


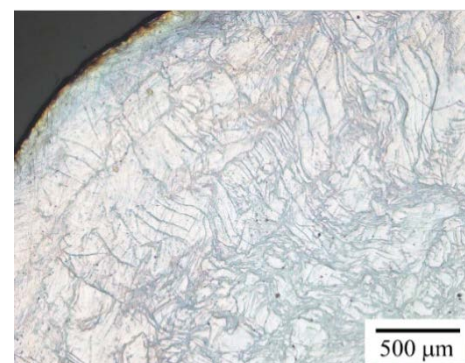
Figure 1. ECAP sample appearance of (a) as-solution treated, (b) one pass ECAP, and (c) two passes ECAP



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Optical microscope observation on (a) as-solution treated, (b) one pass ECAP, and (c) two passes ECAP.

The grain size of the solution-treated sample is around 60 μm, as seen in Figure 2. After the first ECAP pass, the outer part seems more deformed than that of the inner parts and the grain size decrease around 20 μm. The deformation influences all the part of billets due to high deformation after two passes ECAP and the increment amount of crystal defect during the second ECAP process. The billets also showed high shear stress in the ZK60 after ECAP.

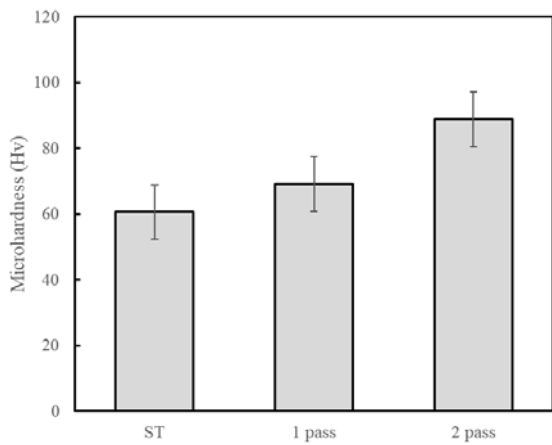
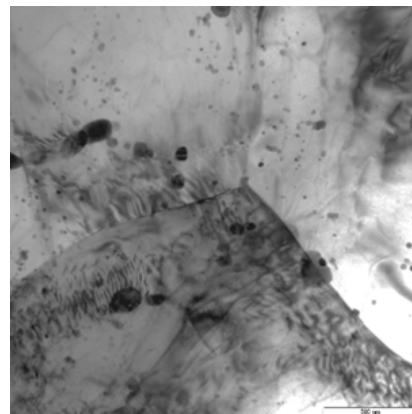


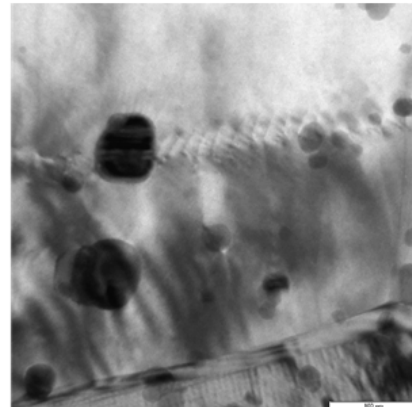
Figure 3. Microhardness of as-solution treated, one pass ECAP, and two passes ECAP

Figure 3 shows the microhardness of solution treated, one pass and two passes of ZK60. The hardness increases with increasing the pass number of ECAP due to deformation and shear stress on the sample during the ECAP process. The hardness distribution seems to occur due to the deformation level at the billet. In the first pass of ECAP, the deformation appears initially in the edge of the ECAP process due to localization of deformation. After two passes, the deformation turns the structure more homogeneous in the ZK60 due to the short strain hardening step during the ECAP process. The saturation is happened in the magnesium sample due to fast hardening [18], and it seems the magnesium alloy also exhibited a similar hardness behaviour. The ECAP process on magnesium activated the grain boundary due to the creep effect at room temperature. The creep effect is correlated to dwell time at hardness testing. It also confirmed that the hardness of ECAP processed billets of ZK60 is associated with the texture evolution of ZK60 during the ECAP process. It also confirmed that the texture showed softening during grain refinement at the high-temperature ECAP process [24].

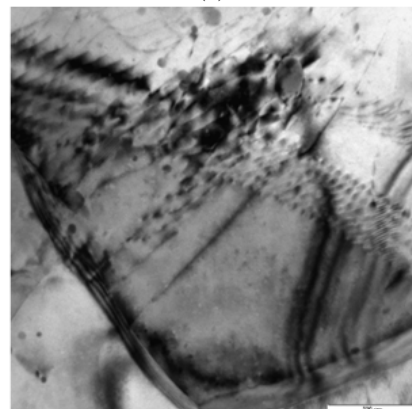
Figure 4 shows the structure of two passes ECAP processed samples using TEM (transmission electron microscope). The average grain size is reduced to nanometer area, and delicate particle appearances can be seen clearly due to recrystallization during the ECAP process at 523 K. The TEM observation was carried in the bright field, revealing the grain boundary junctions, the fine particles and dislocation motions.



(a)



(b)



(c)

Figure 4. Transmission electron image of (a) grain boundary image; (b) dislocation appearance near precipitate; and (c) dislocation inside grain

Figure 5 shows various second phase particle appearance after the ECAP process. Due to the high deformation applied at billets, the second phase particles break up into fine particles. Figure 6 shows the EDS (energy-dispersive X-ray spectroscopy) result of the fine particles containing O, Mg, Cu, Zn, and Zr, which is associated with element of ZK60.

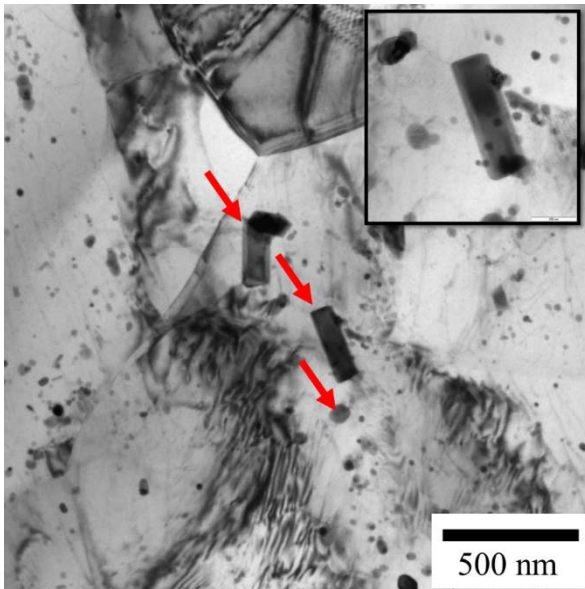


Figure 5. Precipitation appearance inside grain in bar and round shape, as pointed by red arrow

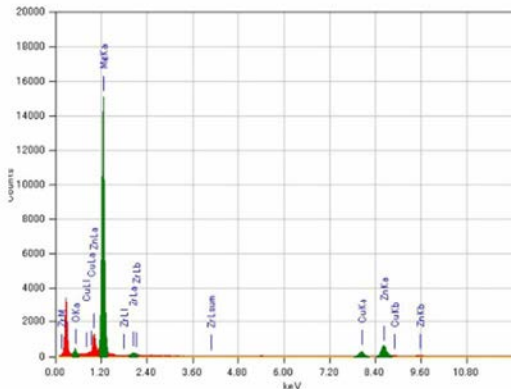
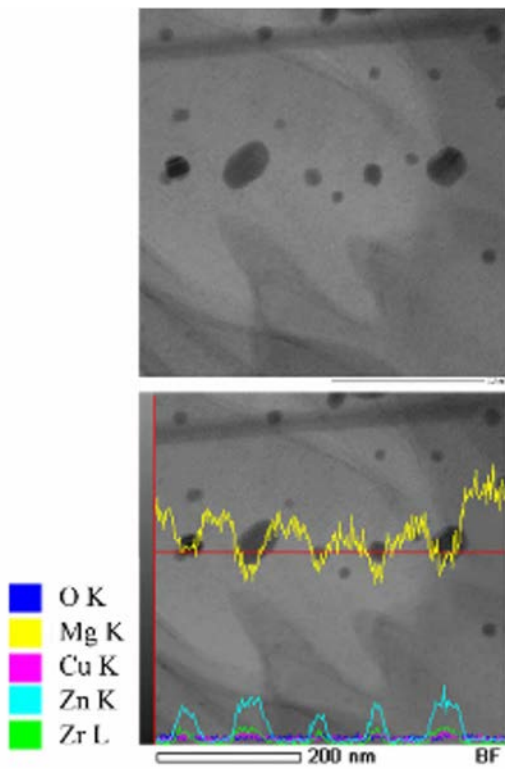


Figure 6. TEM-EDS analysis in round particle with consist of O, Mg, Cu, Zn, and Zr

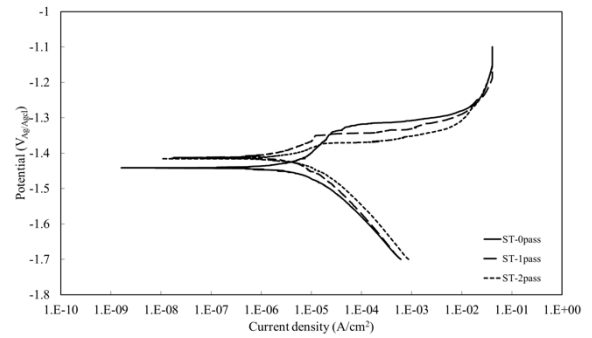


Figure 7. Potentiodynamic polarization curve of as-solution treated, one pass ECAP, and two passes ECAP

Figure 7 shows the anodic potentiodynamic graph of solution treated and ECAP process sample drawn by potential and current density. The corrosion potential of ZK60 shows positive value due to the protective layer from the other elements [28]-[31]. After the ECAP process, the protective layer decreases eventually due to high stress and deformation on the sample. By increasing the anodic value, the protective layer may disappear in all samples due to magnesium characteristics.

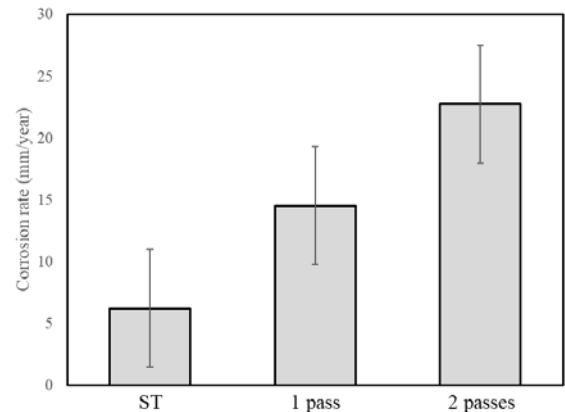


Figure 8. Corrosion rate of as-solution treated, one pass ECAP, and two passes ECAP

The protective layer can be broken down at a higher potential called pitting potential; however, the protective layer formation is associated by corrosion current density [32]-[35]. Previous research mentioned that influence of Zn alloying element at magnesium matrix showed localization corrosion by forming pitting on the surface of the matrix [33]-[35]. The chlorine solution promoted protective layer break down due to the thickness of the layer, which means the protection of the matrix does not remain efficiently. By treating the material using the ECAP process, it can be used to control the corrosion rate of the materials. This anodic potentiodynamic graph can be used to measure the corrosion rate of materials, as can be seen in Figure 8. The corrosion current density shows a

lower value after the ECAP process, which is associated with the corrosion rate of materials. The solution treated sample shows higher corrosion resistance than ECAP processed sample due to zinc and zirconium at magnesium matrix and small amounts of fine particles.

3.1 Discussion

The ECAP process is well known to produce grain refinement of metallic material, especially magnesium alloy, which can influence the corrosion behaviour and mechanical properties. The structure evolution was occurred by grain refinement process which the grain size was reduced in to submicrometer, and also associated with the increasing of hardness value. Previous research confirmed that the texture of ECAP processed sample affect the mechanical properties and corrosion behaviour [36]-[38]. The homogeneous structure was achieved at a higher level of deformation by ECAP. The finer particles were appeared on the surface of magnesium alloy due to the breaking up of second phase particles due to the ECAP process. This second phase, finer particles may attribute to a hardness value. The large intermetallic particle distributed uniformly in ECAP processed sample, which can influence the corrosion behaviour, especially the pitting formation. The schematic of structural change can be seen in Figure 9.



Figure 9. Grain refinement process on pure magnesium through solution treatment.

The corrosion behaviour is affected by structural change due to solution treatment and high deformation level. The hot rolling and high-pressure torsion process can also confirm these results, which mentioned lower corrosion resistance due to high deformation levels [39]-[41]. It can be concluded that the ECAP process of solution treated ZK60 can improve the mechanical properties and modify the corrosion behaviour for biodegradable materials.

4. CONCLUSIONS

Microstructure and corrosion behaviour of ZK60 subjected to severe plastic deformation (SPD) results can be summarized: Magnesium alloy ZK60 was processed by ECAP, which exhibited microstructure change and higher mechanical properties; however, the corrosion resistance decrease due to an aggressive

corrosion environment and a high level of deformation. The homogeneous structure was achieved at a higher deformation level due to the repeatable process at the sample. The deformation process also produces finer grain and second phase particles which affect the hardness value. The corrosion resistance value decreases due to structure change associated with the deformation level.

ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to express their gratitude for the research funding from Riset PRO program FY 2019.

REFERENCES

- [1] C. Oldani, and A. Dominguez, "Titanium as a biomaterial for implants," *Recent advances in arthroplasty.*, vol. 218, pp. 149-162, 2012. ISBN 978-953-307-990-5.
- [2] M. Kulkarni, A. Mazare, P. Schmuki, and A. Igljč, "Biomaterial surface modification of titanium and titanium alloys for medical applications," *Nanomedicine.*, vol. 111, no. 111, 2014. ISBN 978-1-910086-01-8.
- [3] S. Prasad, M. Ehrensberger, M. P. Gibson, H. Kim, and E. A. Monaco Jr, "Biomaterial properties of titanium in dentistry," *Journal of oral biosciences.*, vol. 57, no. 4, pp. 192-199, 2015. Doi: 10.1016/j.job.2015.08.001.
- [4] M. Kheirkhah, M. Fathi, H. R. Salimijazi, and M. Razavi, "Surface modification of stainless steel implants using nanostructured forsterite (Mg_2SiO_4) coating for biomaterial applications," *Surface and Coatings Technology.*, vol. 276, pp. 580-586, 2015. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.06.012.
- [5] E. S. Silva, R. C. Sousa, A. M. Jorge Jr, and O. Balancin, "Hot deformation behavior of an Nb-and N-bearing austenitic stainless steel biomaterial," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 543, pp. 69-75, 2012. Doi: 10.1016/j.msea.2012.02.048.
- [6] Z. R. Muslim, and A. A. Abbas, "The effect of ph and temperature on corrosion rate stainless steel 316l used as biomaterial," *Int. J. Basic Appl. Sci.*, vol. 4, pp. 17-20, 2015. Doi: 10.14419/ijbas.v4i4.5147.
- [7] Y. Tan, Y. Liu, and L. Grover, "Effect of phosphoric acid on the properties of magnesium oxychloride cement as a biomaterial," *Cement and concrete*

- research., vol. 56, pp. 69-74, 2014. Doi: 10.1016/j.cemconres.2013.11.001.
- [8] S. E. Henderson, K. Verdelis, S. Maiti, S. Pal, W. L. Chung, D. T. Chou, and A. J. Almarza, "Magnesium alloys as a biomaterial for degradable craniofacial screws," *Acta biomaterialia*, vol. 10, no. 5, pp. 2323-2332, 2014. Doi: 10.1016/j.actbio.2013.12.040.
- [9] M. Nan, C. Yangmei, and Y. Bangcheng, "Magnesium metal—A potential biomaterial with antibone cancer properties," *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 102, no. 8, pp. 2644-2651, 2014. Doi: 10.1002/jbm.a.34933.
- [10] J. Walker, S. Shadanbaz, T. B. Woodfield, M. P. Staiger, and G. J. Dias, "Magnesium biomaterials for orthopedic application: a review from a biological perspective," *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, vol. 102, no. 6, pp. 1316-1331, 2014. Doi: 10.1002/jbm.b.33113.
- [11] A. Tahmasebifar, S. M. Kayhan, Z. Evis, A. Tezcaner, H. Cinici, and M. Koc, "Mechanical, electrochemical and biocompatibility evaluation of AZ91D magnesium alloy as a biomaterial," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 687, pp. 906-919, 2016. Doi: 10.1016/j.jallcom.2016.05.256.
- [12] A. Hideo-Kajita, S. Wopperer, V. B. Seleme, M. H. Ribeiro, and C. M. Campos, "The development of magnesium-based resorbable and iron-based biocorrosible metal scaffold technology and biomedical applications in coronary artery disease patients," *Applied Sciences*, vol. 9, no. 17, pp. 3527, 2019. Doi: 10.3390/app9173527.
- [13] J. Fu, Y. Su, Y. X. Qin, Y. Zheng, Y. Wang, and D. Zhu, "Evolution of metallic cardiovascular stent materials: a comparative study among stainless steel, magnesium and zinc," *Biomaterials*, vol. 230, pp. 119641, 2020. Doi: 10.1016/j.biomaterials.2019.119641.
- [14] F. E. T. Heakal, and A. M. Bakry, "Serum albumin can influence magnesium alloy degradation in simulated blood plasma for cardiovascular stenting," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 220, pp. 35-49, 2018. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.08.060.
- [15] C. Chen, J. Tan, W. Wu, L. Petrini, L. Zhang, Y. Shi, and F. Migliavacca, "Modeling and experimental studies of coating delamination of biodegradable magnesium alloy cardiovascular stents," *Acs Biomaterials Science & Engineering*, vol. 4, no. 11, pp. 3864-3873, 2018. Doi: 10.1021/acsbomaterials.8b00700.
- [16] H. Kitabata, R. Waksman, and B. Warnack, "Bioresorbable metal scaffold for cardiovascular application: current knowledge and future perspectives," *Cardiovascular Revascularization Medicine*, vol. 15, no. 2, pp. 109-116, 2014. Doi: 10.1016/j.carrev.2014.01.011.
- [17] J. Huot, N. Y. Skryabina, and D. Fruchart, "Application of severe plastic deformation techniques to magnesium for enhanced hydrogen sorption properties," *Metals*, vol. 2, no. 3, pp. 329-343, 2012. Doi: 10.3390/met2030329.
- [18] C. L. Silva, A. C. Oliveira, C. G. Costa, R. B. Figueiredo, M. de Fátima Leite, M. M. Pereira, and T. G. Langdon, "Effect of severe plastic deformation on the biocompatibility and corrosion rate of pure magnesium," *Journal of Materials Science*, vol. 52, no.10, pp. 5992-6003, 2017. Doi: 10.1007/s10853-017-0835-x.
- [19] R. B. Figueiredo, S. Sabbaghianrad, A. Giwa, J. R. Greer, and T. G. Langdon, "Evidence for exceptional low temperature ductility in polycrystalline magnesium processed by severe plastic deformation," *Acta Materialia*, vol. 122, pp. 322-331, 2017. Doi: 10.1016/j.actamat.2016.09.054.
- [20] J. P. Young, H. Askari, Y. Hovanski, M. J. Heiden, and D. P. Field, "Thermal microstructural stability of AZ31 magnesium after severe plastic deformation," *Materials Characterization*, vol. 101, pp. 9-19, 2015. Doi: 10.1016/j.matchar.2014.12.026.
- [21] R. Jahadi, M. Sedighi, and H. Jahed, "ECAP effect on the micro-structure and mechanical properties of AM30 magnesium alloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 593, pp. 178-184, 2014. Doi: 10.1016/j.msea.2013.11.042.
- [22] P. Minárik, R. Král, and M. Janeček, "Effect of ECAP processing on corrosion resistance of AE21 and AE42 magnesium alloys," *Applied Surface Science*, vol. 281, pp. 44-48, 2013. Doi: 10.1016/j.apsusc.2012.12.096.
- [23] P. Minárik, R. Král, J. Čížek, and F. Chmelík, "Effect of different c/a ratio on the microstructure and mechanical properties in magnesium alloys processed by ECAP," *Acta Materialia*, vol. 107, pp.

- 83-95, 2016. Doi: 10.1016/j.actamat.2015.12.050.
- [24] Y. Yuan, A. Ma, X. Gou, J. Jiang, G. Arhin, D. Song, and H. Liu, "Effect of heat treatment and deformation temperature on the mechanical properties of ECAP processed ZK60 magnesium alloy," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 677, pp. 125-132, 2016. Doi: 10.1016/j.msea.2016.09.037.
- [25] P. Minárik, R. Král, J. Pešička, S. Daniš, and M. Janeček, "Microstructure characterization of LAE442 magnesium alloy processed by extrusion and ECAP," *Materials Characterization.*, vol. 112, pp. 1-10, 2016. Doi: 10.1016/j.matchar.2015.12.002.
- [26] J. Sun, Z. Yang, J. Han, H. Liu, D. Song, J. Jiang, and A. Ma, "High strength and ductility AZ91 magnesium alloy with multi-heterogenous microstructures prepared by high-temperature ECAP and short-time aging," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 734, pp. 485-490, 2018. Doi: 10.1016/j.msea.2018.07.075.
- [27] M. Cabibbo, C. Paoletti, P. Minárik, R. Král, and M. Zemková, "Secondary phase precipitation and thermally stable microstructure refinement induced by ECAP on Mg-Y-Nd (WN43) alloy," *Materials Letters.*, vol. 237, pp. 5-8, 2019. Doi: 10.1016/j.matlet.2018.09.107.
- [28] E. Mostaed, M. Hashempour, A. Fabrizi, D. Dellasega, M. Bestetti, F. Bonollo, and M. Vedani, "Microstructure, texture evolution, mechanical properties and corrosion behavior of ECAP processed ZK60 magnesium alloy for biodegradable applications," *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials.*, vol. 37, pp. 307-322, 2014. Doi: 10.1016/j.jmbbm.2014.05.024.
- [29] K. R. Gopi, H. S. Nayaka, and S. Sahu, "Corrosion behavior of ECAP-processed AM90 magnesium alloy," *Arabian Journal for Science & Engineering.*, vol. 43, no. 9, 2018. Doi: 10.1007/s13369-018-3203-5.
- [30] M. Gholami-Kermanshahi, V. D. Neubert, M. Tavakoli, F. Pastorek, B. Smola, and V. Neubert, "Effect of ECAP processing on corrosion behavior and mechanical properties of the ZFW MP magnesium alloy as a biodegradable implant material," *Advanced Engineering Materials.*, vol. 20, no. 10, pp. 1800121, 2018. Doi: 10.1002/adem.201800121.
- [31] G. M. Naik, S. Narendranath, and S. Kumar, "Effect of ECAP die angles on microstructure mechanical properties and corrosion behavior of AZ80 Mg alloy," *Journal of Materials Engineering and Performance.*, vol. 28, no. 5, pp. 2610-2619, 2019. Doi: 10.1007/s11665-019-04080-5.
- [32] A. Witecka, A. Bogucka, A. Yamamoto, K. Máthis, T. Krajňák, J. Jaroszewicz, and W. Świąszkowski, "In vitro degradation of ZM21 magnesium alloy in simulated body fluids," *Materials Science and Engineering: C.*, vol. 65, pp. 59-69, 2016. Doi: 10.1016/j.msec.2016.04.019.
- [33] A. I. Alateyah, T. A. Aljohani, M. O. Alawad, H. A. El-Hafez, A. N. Almutairi, E. S. Alharbi, and W. H. El-Garaihy, "Improved corrosion behavior of AZ31 alloy through ECAP processing," *Metals.*, vol. 11, no. 2, pp. 363, 2021. Doi: 10.3390/met11020363.
- [34] D. Song, C. Li, N. Liang, F. Yang, J. Jiang, J. Sun, and X. Ma, "Simultaneously improving corrosion resistance and mechanical properties of a magnesium alloy via equal-channel angular pressing and post water annealing," *Materials & Design.*, vol. no. 166, pp. 107621, 2019. Doi: 10.1016/j.matdes.2019.107621.
- [35] Z. Yang, A. Ma, B. Xu, J. Jiang, and J. Sun, "Corrosion behavior of AZ91 Mg alloy with a heterogeneous structure produced by ECAP," *Corrosion Science.*, vol. 187, pp. 109517, 2021. Doi: 10.1016/j.corsci.2021.109517.
- [36] M. Gzyl, A. Rosochowski, S. Boczkal, and L. Olejnik, "The role of microstructure and texture in controlling mechanical properties of AZ31B magnesium alloy processed by I-ECAP," *Materials Science and Engineering: A.*, vol. 638, pp. 20-29, 2015. Doi: 10.1016/j.msea.2015.04.055.
- [37] S. Seipp, M. F. X. Wagner, K. Hockauf, I. Schneider, L. W. Meyer, and M. Hockauf, "Microstructure, crystallographic texture and mechanical properties of the magnesium alloy AZ31B after different routes of thermo-mechanical processing," *International Journal of Plasticity.*, vol. 35, pp. 155-166, 2012. Doi: 10.1016/j.ijplas.2012.03.007.
- [38] N. Martynenko, E. Lukyanova, V. Serebryany, D. Prosvirnin, V. Terentiev, G. Raab, and Y. Estrin, "Effect of equal channel angular pressing on structure, texture, mechanical and in-service

- properties of a biodegradable magnesium alloy,” *Materials Letters.*, vol. 238, pp. 218-221, 2019. Doi: 10.1016/j.matlet.2018.12.024.
- [39] J. Stráská, J. Stráský, and M. Janeček, “Activation energy for grain growth of the isochronally annealed ultrafine grained magnesium alloy after hot extrusion and equal-channel angular pressing (EX-ECAP),” *Acta Physica Polonica A.*, vol. 128, no. 4, 2015.
- [40] J. Stráská, M. Janeček, J. Čížek, J. Stráský, and B. Hadzima, “Microstructure stability of ultra-fine grained magnesium alloy AZ31 processed by extrusion and equal-channel angular pressing (EX-ECAP),” *Materials Characterization.*, vol. 94, pp. 69-79, 2014. Doi: 10.1016/j.matchar.2014.05.013.
- Y. Tan, W. Li, W. Hu, X. Shi, and L. Tian, “The Effect of ECAP temperature on the microstructure and properties of a rolled rare earth magnesium alloy,” *Materials.*, vol. 12, no. 9, pp. 1554, 2019. Doi: 10.3390/ma12091554.



PRODUKSI BESI DAN TERAK TITANIUM KADAR TINGGI DARI KONSENTRAT PASIR BESI ATAU TITANOMAGNETIT: ULASAN LITERATUR

Safira Fitri^{a,*}, Zulfiadi Zulhan^a, Imam Santoso^a

^aTeknik Metalurgi – Fakultas Teknik Pertambangan dan Perminyakan

Institut Teknologi Bandung

Jalan Ganesha No. 10 Bandung, Jawa Barat, Indonesia 40132

*E-mail: safiraafitri@gmail.com

Masuk tanggal : 07-03-2021, revisi tanggal : 19-01-2022, diterima untuk diterbitkan tanggal 28-02-2022

Abstrak

Pasir besi atau titanomagnetit ditemukan di wilayah pesisir pantai Indonesia yang tersebar dari Aceh hingga pantai utara Papua. Kandungan logam berharga seperti besi, titanium, dan vanadium belum dimanfaatkan dengan baik karena hingga saat ini belum ada pabrik pengolahan dan pemurnian (*smelter*) di dalam negeri yang mampu mengolah pasir besi hingga menjadi produk akhir dengan nilai tambah yang tinggi. Perusahaan di dalam negeri hanya mampu mengolah pasir besi hingga menjadi konsentrat. Ulasan literatur ini disusun dengan harapan dapat menjadi salah satu langkah awal perkembangan teknologi pengolahan dan pemurnian pasir besi di Indonesia. Hasil ulasan literatur menunjukkan bahwa pasir besi atau titanomagnetit telah diproses baik menggunakan teknologi *rotary kiln – electric furnace* maupun tanur tiup (*blast furnace*). Penelitian terus berkembang ke arah teknologi reduksi langsung karena kemungkinannya untuk menghasilkan terak titanium dengan kadar tinggi. Artikel ini juga membandingkan parameter yang berpengaruh dalam proses reduksi langsung konsentrat pasir besi atau titanomagnetit yang terdiri dari pengaruh reaktor, reduktor, temperatur proses, dan penambahan bahan imbu. Rekomendasi juga diberikan sebagai saran untuk perkembangan penelitian selanjutnya dalam reduksi konsentrat pasir besi atau titanomagnetit.

Kata Kunci: Pasir besi, titanomagnetit, reduksi langsung, pembuatan besi

Abstract

Iron sand or titanomagnetite are found in the coastal areas of Indonesia from Aceh to the northern coast of Papua. The precious metals such as iron, titanium and vanadium has not been utilized properly because there is no processing and refining plant (smelter) in Indonesia that is capable of processing iron sand into a final product with high added value. Domestic companies just turn iron sand into concentrate. This literature review is prepared with high expectation that it will be one of the first steps in the development of processing and refining technology for iron sand in Indonesia. Literature review shows that iron sand or titanomagnetite has been processed using either rotary kiln – electric furnace technology or blast furnace. Research continues towards direct reduction technology because of the possibility to produce high grade titanium slag. This article also presents a review on the parameters that influence direct reduction technology of iron sand or titanomagnetite which include the effect of reactor, reducing agent, process temperature, and additives. Recommendation is made to provide suggestion for further research development in processing iron sand or titanomagnetite concentrate.

Keywords: Iron sand, titanomagnetite, direct reduction, iron making

1. PENDAHULUAN

Titanomagnetit (TTM), biasa disebut dengan pasir besi di Indonesia, merupakan salah satu jenis dari TFSO (*titanium ferrous solution ore*). Al dan Si oksida terdapat pada TTM sebagai pengotor dalam bentuk senyawa alumino-silikat

[1]. Pasir besi di dunia memiliki kandungan Fe_{total} pada rentang 38-60% berat bijih, sedangkan kandungan TiO_2 sebesar 6-13% berat bijih.

Pasir besi ditemukan di wilayah pesisir pantai sebagai endapan aluvial yang berasal dari

DOI : [10.14203/metalurgi.v3i6i3.580](https://doi.org/10.14203/metalurgi.v3i6i3.580)

© 2021 Metalurgi. This is an open access article under the CC BY-NC-SA license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>)

Metalurgi is Sinta 2 Journal (<https://sinta.ristekbrin.go.id/journals/detail?id=3708>) accredited by Ministry of Research & Technology, Republic Indonesia

batuan gunung berapi dan dihasilkan secara bertahap dari pendinginan cepat lahar vulkanik. Adanya pengaruh cuaca seperti panas dan hujan menyebabkan batuan tersebut mengalami pelapukan dan hancur menjadi butiran mineral pasir yang terbawa oleh aliran sungai hingga ke muara. Gelombang dan arus laut akan memisahkan mineral tersebut berdasarkan perbedaan berat jenisnya dimana mineral yang berat akan terendapkan di pantai, sedangkan mineral yang ringan akan terbawa arus ke laut. Endapan pasir besi ini umumnya terjadi pada pantai landai yang tersebar di beberapa provinsi di Indonesia yaitu Aceh, Bengkulu, Lampung, Jawa Barat, Jawa Tengah, D.I. Yogyakarta, Jawa Timur, Nusa Tenggara Barat, Nusa Tenggara Timur, Sulawesi Barat, Sulawesi Tengah, Sulawesi Utara, Sulawesi Selatan, Maluku Utara, dan pantai utara Papua [2].

Jumlah sumber daya pasir besi terukur di Indonesia untuk bijih dan logam masing-masing sebesar 439,1 juta ton dan 155,7 juta ton, sedangkan jumlah cadangan pasir besi terbukti untuk bijih dan logam masing-masing sebesar 221,2 juta ton dan 13,7 juta ton [3]. Perkiraan jumlah produksi *crude steel* di Indonesia pada tahun 2019 hanya mencapai 6,4 juta ton dan impor baja sebanyak 13,4 juta ton harus dilakukan untuk memenuhi kebutuhan di dalam negeri [4]. Bappenas (badan perencanaan pembangunan nasional) menyebutkan bahwa kebutuhan besi-baja Indonesia pada tahun 2020 sebesar 16,39 juta ton. Kebutuhan besi dan baja diperkirakan meningkat hingga 21,87 juta ton pada tahun 2025 [5]. Ketersediaan pasir besi di Indonesia seharusnya bisa menjadi alternatif bahan baku dalam industri besi dan baja selain menggunakan bijih besi primer untuk memenuhi kebutuhan besi dan baja nasional.

Permintaan pasir besi di dunia mulai meningkat seiring dengan penggunaannya sebagai sumber bahan baku bagi industri besi dan baja serta kemungkinan untuk menghasilkan mineral berharga lain seperti titania (TiO_2) dan vanadium pentoxide (V_2O_5). Berkurangnya sumber mineral titanium kadar tinggi seperti rutil dan ilmenit menyebabkan produksi titanium mulai berkembang ke arah pemanfaatan bijih kadar rendah seperti pasir besi [6]. Logam titanium banyak dibutuhkan karena karakteristiknya yang memiliki kekuatan tinggi, densitas rendah, tahan korosi, dan *biocompatible*. Aplikasi dari logam titanium meliputi industri pesawat terbang, industri kimia, bidang medis, elektronik, dan bidang lainnya.

Perusahaan yang bergerak di bidang pertambangan pasir besi di Indonesia hanya

mampu mengolah pasir besi hingga menghasilkan konsentrat. Hal ini terjadi karena pemanfaatan bahan baku dari hasil pertambangan belum optimal di dalam negeri sehingga gagal memberikan *multiplier effect* bagi ekonomi domestik. Oleh karena itu, teknologi pembuatan besi dan baja dari pasir besi di Indonesia perlu dipelajari dan dikembangkan guna meningkatkan nilai tambah pasir besi.

Terdapat 2 teknologi proses yang telah diaplikasikan dalam pembuatan besi dan baja dari konsentrat titanomagnetit atau pasir besi [7]-[8]. Teknologi pertama adalah reduksi langsung menggunakan *rotary kiln* dan peleburan di *electric furnace*. Teknologi ini telah diaplikasikan secara komersial oleh New Zealand Steel dan Highveld Steel & Vanadium Corp Ltd di Afrika Selatan [9]-[10]. Teknologi kedua adalah reduksi menggunakan tanur tiup (*blast furnace*). Teknologi peleburan menggunakan tanur tiup diaplikasikan oleh Panzhihua Iron and Steel di China yang mengolah bijih titanomagnetit dengan kadar TiO_2 sebesar 10,6%. Operasi tanur tiup berjalan sukses dengan beberapa penyesuaian. Peleburan menggunakan tanur tiup juga diaplikasikan oleh NTMK (nizhniy tagil iron and steel works), namun bijih titanomagnetit yang diolah memiliki kadar TiO_2 yang rendah sekitar 2,5-3,4%.

Pasir besi Indonesia umumnya memiliki kadar besi total dan TiO_2 masing-masing sebesar 55-58% berat dan 8-11% berat. Kadar besi, titanium dan mineral lainnya pada pasir besi bervariasi tergantung dari proses pembentukannya. Kadar TiO_2 pada pasir besi yang ditemukan di Selandia Baru sebesar 8% berat, China sebesar 10,6% berat, dan Afrika Selatan sebesar 12,6% berat [11].

Perbedaan karakteristik pasir besi ini membutuhkan evaluasi untuk menentukan teknologi yang dapat diaplikasikan di Indonesia dengan mengacu pada teknologi proses yang sudah diaplikasikan secara komersial di dunia dan penelitian yang terkait. Selain itu, penelitian tentang proses ekstraksi pasir besi memang sudah banyak dilakukan, akan tetapi pemahaman dan integrasi hasil penelitian dengan teknologi yang dapat diaplikasikan di Indonesia masih sangat minim. Ulasan ini disusun dengan harapan dapat menjadi langkah awal perkembangan teknologi dalam proses pembuatan besi dan baja dari pasir besi di Indonesia serta kemungkinan utilisasi titanium yang terdapat di dalam pasir besi.

2. TEKNOLOGI PEMBUATAN BESI DARI KONSENTRAT PASIR BESI ATAU TITANOMAGNETIT

Keberadaan bijih titanomagnetit dapat berasosiasi dengan mineral berharga lainnya seperti vanadium yang ditemukan di Afrika Selatan, Rusia, China, dan Kanada. Selain itu, bijih titanomagnetit juga ditemukan sebagai deposit aluvial di Selandia Baru, Filipina, dan Indonesia [12]. Oleh karena itu, proses peleburan dan pemurniannya tidak hanya mengambil besi dan titanium, tetapi juga mempertimbangkan keberadaan vanadium yang bernilai tinggi.

2.1 Selandia Baru

Deposit pasir besi ditemukan di sepanjang pantai barat pulau utara, Selandia Baru dengan kadar Fe_{total} 55-56%, TiO_2 7-9%, dan V_2O_5 0,4%. Salah satu perusahaan yang saat ini menghasilkan besi dan baja dari bijih titanomagnetit di Selandia Baru adalah New Zealand Steel. Proses konsentrasi dilakukan di tambang Waikato menggunakan pemisahan magnetik menghasilkan konsentrat titanomagnetit dengan kadar Fe_3O_4 80%, TiO_2 8%, dan V_2O_5 0,6%. Konsentrat yang berupa *slurry* dengan kadar air 50% dibawa ke Glenbrook Mill melalui pipa bawah tanah sepanjang 18 km. Konsentrat tersebut kemudian dikeringkan kembali karena air hanya digunakan untuk memudahkan proses transportasi.

Konsentrat pasir besi dan batu bara, dengan sedikit batu kapur, dalam bentuk halus dicampur dan dibawa ke salah satu dari 4 unit *multi hearth furnace* untuk proses pengeringan dan pemanasan pada temperatur 650 °C. Pada proses ini batu bara akan terkonversi menjadi *char* sehingga proses selanjutnya di *rotary kiln* tidak memerlukan adanya pembakaran menggunakan *pulverized coal*. New Zealand Steel hanya mengandalkan gas panas dari *multi hearth furnace* untuk membakar batu bara pada umpan dan meneruskan pembakaran tersebut dengan mengatur aliran udara di dalam *kiln* pada temperatur 1100 °C [9]-[11]. Proses reduksi langsung di *rotary kiln* menghasilkan besi pre-reduksi dengan kadar logam Fe 80% dan temperatur 900-1000 °C.

Produk yang dihasilkan dari *rotary kiln* dilebur menggunakan *melting* untuk proses reduksi akhir. Reduksi menggunakan busur listrik pada temperatur di atas titik leleh sehingga menghasilkan besi dan terak dalam bentuk lelehan yang mengandung vanadium dan terpisah dari terak titanium. *Tapping* dilakukan pada temperatur 1500 °C. Lelehan besi yang dihasilkan memiliki kadar Fe 95,5%, Ti 0,16%, V

0,42%, C 3,4%, dan pengotor lainnya. Pada proses peleburan di *melting*, konsentrat awal ditambahkan ke dalam lelehan untuk menghindari reduksi dari SiO_2 dan TiO_2 di dalam terak. TiO_2 di dalam terak memiliki kadar 33% dan FeO di dalam terak biasanya dijaga pada kadar sekitar 3% [9]. Untuk menghindari permasalahan selama proses, material masuk dan kondisi operasi dijaga konstan dengan meminimalkan perubahan pada komposisi konsentrat pasir besi dan batu bara.

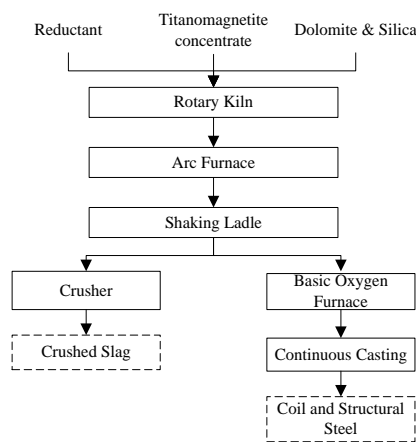
Lelehan besi dengan temperatur 1380-1420 °C dibawa ke VRU (*vanadium recovery unit*) untuk memisahkan vanadium yang akan masuk ke terak. Proses di VRU dilakukan dengan injeksi gas oksigen dan nitrogen selama 8-12 menit. Terak vanadium yang terbentuk pada permukaan akan diambil menggunakan *skimmer*. Keseluruhan proses di VRU berlangsung selama 26-45 menit dengan perolehan vanadium 40-50%. Komposisi terak vanadium adalah Fe_{total} 34%, V_2O_5 15,5%, dan TiO_2 13,3% [9]. *Pig iron* selanjutnya masuk ke proses pembuatan baja menggunakan konverter dengan mengembuskan oksigen dan penambahan besi tua (*scrap*). Proses pemurnian lebih lanjut seperti proses *alloying* dilakukan di dalam *ladle* sebelum dibawa ke *continuous casting machine* untuk menghasilkan produk berupa *slab*. New Zealand Steel tidak memproduksi titanium oksida dari terak titanium karena teknologi yang ada belum dapat mengolahnya secara ekonomis [10].

2.2 Afrika Selatan

Produksi besi, baja, dan vanadium telah dilakukan sejak tahun 1963 menggunakan bijih *titaniferous magnetite* yang ditemukan di Bushveld, Afrika Selatan, oleh EHSV Corp (Evraz Highveld Steel and Vanadium). Proses produksi menggunakan teknologi *co-current rotary kiln* dan SAF (*submerged arc furnace*) atau RK-EF menghasilkan besi wantah dengan kadar vanadium mencapai 1,15%. Penggunaan *rotary kiln* berguna untuk mereduksi bijih sebanyak mungkin menggunakan reduktor berupa *pulverized coal*. Teknologi RK-EF dipilih daripada peleburan menggunakan tanur tiup konvensional karena tingginya kadar TiO_2 di dalam bijih dapat menyebabkan terbentuknya TiC yang bersifat rekraktori. Komposisi bijih terdiri dari Fe_{total} 54,8%, V_2O_5 1,65%, TiO_2 12,7% dan oksida lainnya.

Proses produksi di Evraz Highveld menggunakan 13 *rotary kiln* dengan panjang masing-masing 60 m dan 7 *arc furnace* [11]. Umpan berupa campuran bijih, dolomit, silika, dan batu bara dilakukan proses aglomerasi dan

pemisahan ukuran sebelum masuk ke *rotary kiln*. Proses di *rotary kiln* pada temperatur 1140 °C menghasilkan besi pre-reduksi dengan kadar logam besi 60% yang selanjutnya masuk ke *arc furnace*. Selanjutnya, proses peleburan menghasilkan besi wantah (*pig iron*) yang mengandung vanadium dan terpisah dari terak titanium. Dolomit dan silika ditambahkan agar bereaksi dengan titania (TiO_2) dan memudahkan proses pemisahan lelehan besi dan terak titanium. Terak dengan kandungan TiO_2 35,6% digerus dan dipisahkan komponen magnetiknya yang dapat dimasukkan kembali ke dalam proses. *Pig iron* dengan kadar vanadium 1,2% dibawa ke *shaking ladle furnace* (4 unit) [9]. Diagram alir proses EHSV ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Diagram alir proses EHSV [11]

Proses yang terjadi pada *shaking ladle furnace* adalah proses pengadukan dengan mengembuskan oksigen pada tekanan yang rendah 0,15-0,25 MPa. Oksigen membuat sebagian Fe teroksidasi menjadi FeO. Namun, FeO akan tereduksi kembali oleh Si, Ti, Mn, V, dan Cr di dalam metal. Temperatur terak dijaga pada 1400 °C dengan penambahan besi tua sebagai *coolant* yang juga dapat meningkatkan aktivitas FeO di terak sehingga meningkatkan laju oksidasi vanadium dari lelehan besi. Selama proses pengembusan oksigen, karbon yang terlarut pada lelehan besi akan ikut teroksidasi menjadi karbon monoksida atau karbon dioksida.

Banyaknya karbon yang teroksidasi dapat menyebabkan lelehan besi berubah menjadi padat karena temperatur dijaga pada 1400 °C. Untuk mengatasi permasalahan tersebut, antrasit ditambahkan pada proses di *shaking ladle furnace* untuk menggantikan kembali karbon yang hilang karena teroksidasi dan juga mereduksi kembali FeO di terak, namun penambahan antrasit yang berlebih dapat mereduksi vanadium kembali ke lelehan besi [9]. Oleh karena itu, laju hembusan oksigen,

penambahan besi tua dan antrasit perlu dijaga dengan ketat agar menghasilkan lelehan besi dan terak vanadium dengan perolehan vanadium mencapai 92% dan kadar 25%. Lelehan besi kemudian dibawa ke BOF (*basic oxygen furnace*), sedangkan terak dengan kandungan vanadium diproses untuk dijual sebagai *by product*. Kapasitas produksi pabrik EHSV adalah 2.600 ton per hari dengan produksi mencapai 900.000 ton per tahun. Proses peleburan menggunakan SAF mengalami beberapa masalah teknis yang berujung pada rendahnya efisiensi energi [11]. Oleh karena itu, pada tahun 2004, EHSV memutuskan untuk mengganti proses operasi di *electric furnace* menjadi OSB (*open slag bath*).

2.3 China

Deposit titanomagnetit terbesar di China ditemukan di daerah Panzhihua-Xichang. Besi dan titanium umumnya terdapat pada mineral magnetite (Fe_3O_4), titanomagnetit ($\text{Fe}_{2,25}\text{Ti}_{0,75}\text{O}_4$) dan ilmenite (FeTiO_3), sedangkan vanadium ditemukan sebagai vanadium-iron spinel (FeV_2O_4). Deposit ini diolah oleh Panzhihua Iron and Steel Group Corp. dan Chengde Iron and Steel Group Co. [10].

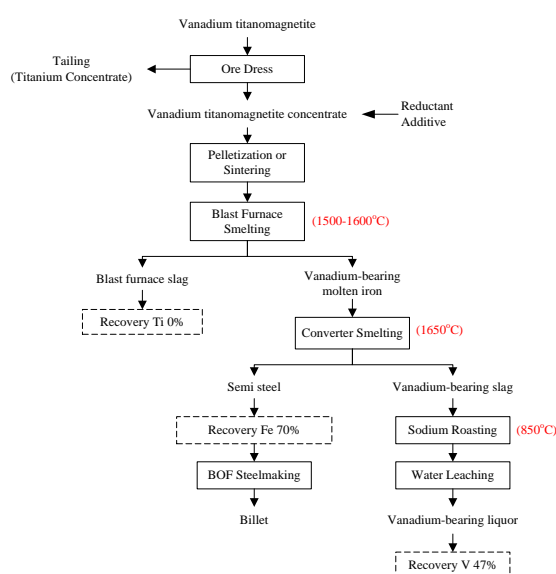
Sebelum masuk ke proses peleburan, deposit tersebut terlebih dahulu melalui serangkaian proses konsentrasi yang terdiri dari proses pemisahan berdasarkan berat atau gravitasi dan sifat kemagnetan untuk memisahkan konsentrat titanomagnetit dari *tailing* yang mengandung ilmenit dan mineral lainnya. Sebanyak 51% titanium di dalam bijih akan terbawa sebagai *tailing* dan sisanya sebagai konsentrat titanomagnetit.

Mineral yang mengandung titanium di dalam *tailing* dipisahkan menggunakan pemisahan magnetik (utilisasi 25-33%) menghasilkan konsentrat ilmenit. Konsentrat ilmenit tersebut memiliki struktur yang kompleks dan kandungan pengotor tinggi sehingga hanya dapat dilindi menggunakan asam sulfat untuk menghasilkan TiO_2 . Pelindian menggunakan asam sulfat tidak dapat meregenerasi asam seperti pada proses pelindian HCl sehingga konsumsi asam tinggi. Proses pelindian hanya mampu menghasilkan perolehan titanium dari *tailing* kurang dari 20% karena rendahnya kapasitas produksi, tingginya biaya, dan sulitnya penanganan limbah asam sulfat [13].

Konsentrat titanomagnetit yang dihasilkan memiliki kadar Fe_{total} 51,55%, TiO_2 12,74%, V_2O_5 0,579, dan oksida pengotor lainnya. Konsentrat tersebut dilakukan proses *sintering* dan pembentukan pelet sebelum masuk ke proses peleburan. Proses peleburan yang dilakukan

menggunakan tanur tiup memerlukan kokas sebagai reduktor. Peleburan di tanur tiup menghasilkan lelehan besi dengan kadar C 4,33%, Si 0,1%, Ti 1,17%, V 0,32%, P 0,066%, S 0,054% dan perolehan logam Fe 70%. Rendahnya perolehan besi salah satunya disebabkan oleh logam besi yang diselubungi oleh $Ti(C_x, N_{1-x})$ atau *wetted iron* [14]. Semakin banyak TiO_2 di dalam terak, maka jumlah titanium yang tereduksi menjadi TiC, TiN, dan $Ti(C,N)$ juga semakin banyak. Salah satu cara yang telah dilakukan untuk mengatasi permasalahan dan meningkatkan perolehan Fe pada operasi tanur tiup adalah dengan mengoksidasi Ti di dalam besi wantah (*pig iron*) menjadi TiO_2 dan masuk ke terak tanpa menurunkan temperatur tanur. Oksidasi Ti dilakukan dengan injeksi bijih besi primer dengan udara bertekanan langsung ke dalam lelehan besi wantah (*pig iron*) sehingga fluiditas besi wantah dan terak menjadi baik dan operasi berjalan dengan normal [15].

Vanadium akan terbawa ke dalam lelehan besi dan masuk ke proses pemurnian di BOF. Proses di BOF memisahkan vanadium dari lelehan besi (*semi-steel*) dan masuk ke fasa terak. *Semi-steel* akan masuk ke proses pembuatan baja dan terak vanadium dimurnikan menjadi V_2O_5 dengan proses *sodium roasting* yang diikuti dengan pelindian air [7]. Proses ini menghasilkan perolehan vanadium sekitar 47%. Selain itu, proses peleburan juga menghasilkan terak dengan kadar TiO_2 20-30%. Diagram alir proses yang dilakukan oleh Panzhihua Iron and Steel Group Corp. ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Diagram alir proses peleburan tanur tiup untuk bijih titanomagnetit Panxi [7]

Penggunaan tanur tiup dalam peleburan titanomagnetit menghadapi beberapa masalah diantaranya adalah tingginya viskositas, porositas rendah, dan terjadinya *slag foaming*. Masalah tersebut dapat diatasi dengan mengumpalkan sinter konsentrat titanomagnetit yang bersifat basa ke dalam tanur tiup menghasilkan terak dengan basisitas 1,15 [10]. Selain itu, pencampuran bijih hematit kualitas tinggi dari Australia pada umpan juga dilakukan untuk menurunkan temperatur leleh TiO_2 sehingga terak tidak membeku [11]. Park dkk., [16] juga membuktikan bahwa pencampuran bijih titanomagnetit dan hematit dalam proses reduksi dapat mengurangi waktu yang dibutuhkan dalam proses reduksi.

Proses peleburan menggunakan tanur tiup hanya dapat mengambil besi dan vanadium, sedangkan titanium yang masuk ke terak sangat sulit untuk diproses. Terak titanium yang dihasilkan oleh Panzhihua Steel terus menumpuk dan bertambah 3 juta ton setiap tahunnya. Hal ini menyebabkan masalah lingkungan, membuang sumber daya titanium, dan menimbulkan kerugian secara ekonomi. Banyak penelitian yang dilakukan untuk memisahkan dan mengambil titanium dari terak seperti: karbonisasi pada temperatur tinggi menghasilkan titanium karbida, elektrolisis dalam lelehan garam menghasilkan paduan titanium, pelindian di dalam asam sulfat menghasilkan TiO_2 , dan reduksi pada temperatur tinggi dengan pemisahan magnetik menghasilkan paduan titanium [17]. Walaupun penelitian tersebut berhasil mendapatkan produk dengan perolehan tinggi, namun aplikasi secara industri tidak ekonomis dan sangat sulit dilakukan karena rendahnya kadar TiO_2 di dalam terak dan terbentuk pada fasa stabil yang disebabkan oleh reduksi pada temperatur tinggi 1500-1600 °C [18]. Selain itu, titanium yang tersebar di berbagai fasa mineral berukuran halus ($<10\mu m$) juga menyebabkan sulitnya memisahkan titanium melalui proses pemisahan mekanik [8], [19].

3. PERKEMBANGAN PENELITIAN PROSES EKSTRAKSI BESI, VANADIUM DAN TERAK TITANIUM KADAR TINGGI DARI KONSENTRAT PASIR BESI ATAU TITANOMAGNETIT

Pada reduksi titanomagnetit atau pasir besi menggunakan *blast furnace*, permasalahan utama yang terjadi adalah rendahnya kadar TiO_2 di dalam terak yang tersebar dalam ukuran halus ($<10\mu m$) di berbagai fasa mineral stabil karena

reduksi pada temperatur tinggi 1500-1600 °C. Hingga saat ini, belum ditemukan teknologi dan proses yang sesuai dan ekonomis dalam skala industri untuk mengolah terak titanium tersebut. Penelitian yang dilakukan untuk meningkatkan utilisasi bijih titanomagnetit terus berkembang ke arah teknologi *direct reduction* atau reduksi langsung demi peningkatan utilisasi titanium yang terdapat di dalam bijih titanomagnetit. Proses reduksi langsung dilakukan pada temperatur yang lebih rendah dari peleburan di tanur tiup sehingga diharapkan terak titanium yang dihasilkan memiliki kadar tinggi dan lebih mudah untuk diproses.

3.1 Direct Reduction - Magnetic Separation

Proses reduksi langsung dan pemisahan magnetik berhasil memisahkan besi dari terak titanium menghasilkan produk dengan perolehan tinggi. Secara umum, proses dimulai dengan pencampuran konsentrat titanomagnetit, batu bara, dan bahan imbuh (jika ada). Selanjutnya, campuran tersebut dimasukkan ke dalam krusibel dan dilakukan reduksi pada temperatur tertentu. Produk hasil reduksi dihaluskan dan dilakukan pemisahan magnetik menghasilkan logam besi dan terak.

Beberapa proses reduksi langsung dengan pemisahan magnetik dilakukan dengan penambahan bahan imbuh. Chen dkk. (2011) menambahkan 1,5% Na_2CO_3 dalam proses reduksi, sedangkan L. Zhao dkk. (2014) menambahkan 2,5% Na_2CO_3 [19]-[20]. Selanjutnya, Y. min Zhang dkk. (2017) mengusulkan proses reduksi langsung yang dinamakan dengan *sodium modification-direct reduction coupled (SRC) process* dengan menambahkan Na_2CO_3 hingga 35% berat dan mendapatkan perolehan besi, vanadium, dan titanium masing-masing sebesar 84,52%, 89,37%, dan 95,59% [7]. Penelitian kembali dilanjutkan pada tahun 2018 dengan penambahan 70% berat Na_2CO_3 [8]. Selama proses reduksi, terdapat 3 proses yang terjadi secara bersamaan yaitu proses reduksi langsung besi oksida oleh karbon, proses oksidasi vanadium oksida oleh garam natrium, dan proses pemisahan logam dan terak. Produk hasil reduksi yang didapatkan berupa *nugget* besi yang terpisah dari terak. Reduksi besi oksida, oksidasi vanadium, dan pemisahan logam-terak dapat terjadi dalam satu proses pada temperatur relatif rendah dari tanur tiup sehingga dapat menurunkan konsumsi energi dan biaya operasi. Proses ini juga menghasilkan perolehan besi, vanadium, dan titanium yang tinggi serta tidak menghasilkan limbah yang berbahaya bagi lingkungan. Namun, penambahan Na_2CO_3 dalam

jumlah besar akan meningkatkan biaya operasi dan menyebabkan korosi pada peralatan produksi [9].

Penelitian dengan metode reduksi langsung dan pemisahan magnetik juga dilakukan menggunakan pasir besi yang berasal dari Indonesia. Gao dkk., [21] melakukan reduksi konsentrat pasir besi dengan penambahan bitumite sebagai reduktor dan Na_2SO_4 sebagai bahan imbuh dalam jumlah tertentu. Tianyang Hu dkk., [22] melakukan reduksi konsentrat pasir besi menggunakan BFD (*blast furnace dust*) sebagai reduktor. Penggunaan BFD dalam proses reduksi dilakukan karena kandungan *fixed carbon* sebesar 33,73% dan juga terdapat magnetit dan hematit yang mudah tereduksi sehingga diharapkan dapat meningkatkan utilisasi BFD yang selama ini hanya sebagai limbah padat. Yongqiang Zhao dkk., [23] juga melakukan reduksi konsentrat pasir besi dengan menambahkan CaF_2 sebagai bahan imbuh dan membuktikan bahwa CaF_2 dapat mempengaruhi pertumbuhan partikel logam besi.

Usaha untuk meningkatkan utilisasi titanium di dalam bijih titanomagnetit juga dilakukan dengan proses reduksi langsung bersamaan dengan proses karbonisasi atau nitridasi untuk menghasilkan logam besi dengan titanium dan vanadium terpisah ke dalam terak. Titanium pada terak terikat sebagai TiC, TiN, atau Ti(C,N) dengan vanadium larut di dalamnya dalam bentuk VC atau VN. TiC, TiN, atau Ti(C,N) dalam bentuk murni dapat digunakan sebagai material pada proses klorinasi temperatur rendah menghasilkan TiCl_4 [24]. TiN juga memiliki temperatur leleh yang tinggi (2950 °C), kekerasan yang tinggi (skala Mohs 8-9), dan konduktivitas termal tinggi sehingga banyak digunakan sebagai material coating yang tahan aus, krusibel di industri kimia, lapisan penyangga pada mikroelektronika dan material implant [25]. TiC dan VC juga merupakan partikel penguat yang dapat ditambahkan pada pembuatan material tahan aus [26].

Secara termodinamika, logam besi, titanium karbida (TiC) dan vanadium karbida (VC) akan terbentuk melalui reaksi karbotermik antara konsentrat titanomagnetit dan karbon pada reduksi temperatur 1300 °C selama 3 jam dalam kondisi vakum 10 Pa. Hal ini dibuktikan dengan percobaan yang dilakukan di dalam *vacuum sintering furnace* pada campuran konsentrat titanomagnetit dan grafit. Hasil percobaan menunjukkan bahwa 96% besi oksida tereduksi menjadi logam besi, 75% FeTiO_3 tereduksi menjadi TiC, dan 94% V_2O_5 tereduksi menjadi

VC dan pengotor lainnya seperti Al_2O_3 , SiO_2 , CaO tidak tereduksi oleh karbon [26].

Pada penelitian yang dilakukan oleh Yu dkk., [25] hampir semua titanium di dalam bijih terkonversi menjadi TiN dengan vanadium dan karbon larut didalamnya. Namun, TiN yang dihasilkan masih mengandung banyak pengotor terutama MgAl_2O_4 yang tidak larut dalam asam sehingga diperlukan proses pemurnian lebih lanjut. Oleh karena itu, penelitian dilanjutkan dengan menambahkan boraks pada proses reduksi untuk mengubah senyawa yang tahan terhadap asam (MgAl_2O_4) menjadi senyawa yang larut di dalam asam [27].

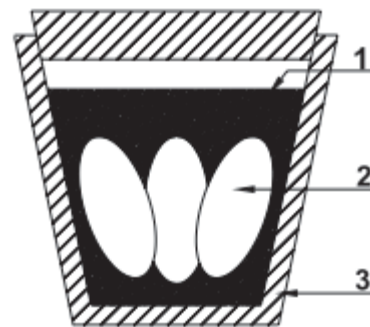
Qin dkk., [24] melakukan penelitian yang hampir sama untuk mempelajari mekanisme proses pembentukan TiC, TiN, atau Ti(C,N) dalam lingkungan gas argon dan nitrogen tanpa penambahan bahan imbu. Reduksi dengan aliran gas argon dilakukan untuk mencegah oksidasi TiC dan reduksi dengan aliran gas nitrogen dilakukan agar terbentuk fasa TiN. Setelah proses reduksi, sampel didinginkan dalam lingkungan argon dan dihaluskan untuk proses analisis. Transformasi fasa yang terjadi pada saat reduksi di dalam lingkungan gas argon (inert) adalah ilmenite (FeTiO_3) \rightarrow ferropseudobrookite (FeTi_2O_5) \rightarrow Fe, Ti, Mg Oxide \rightarrow Titanium karbida (TiC). Aliran gas nitrogen memfasilitasi terjadinya proses karbonisasi dan nitridasi. Pada kondisi lingkungan dengan karbon berlebih, TiN yang terbentuk akan bereaksi dengan karbon dan TiC menghasilkan Ti(C,N). Penelitian sebelumnya menghasilkan TiN karena hanya dilakukan pada temperatur 1300 °C tanpa mengalirkan gas nitrogen dan tidak terdapat karbon berlebih. Adanya aliran gas nitrogen dapat menurunkan temperatur kesetimbangan dengan pembentukan TiN dan bukan TiC. Transformasi fasa yang terjadi pada saat reduksi dalam lingkungan gas nitrogen adalah ilmenit (FeTiO_3) \rightarrow ferropseudobrookite (FeTi_2O_5) \rightarrow Fe, Ti, Mg Oxide \rightarrow titanium karbida (TiC) \rightarrow titanium nitrida (TiN) \rightarrow titanium carbonitride (Ti(C,N)). Mikrostruktur yang terbentuk saat reduksi pada lingkungan argon dan nitrogen hampir sama dimana butiran TiC atau TiN yang berukuran $<10 \mu\text{m}$ terdispersi dalam logam Fe.

Yu dkk., [25], [27] menyebutkan bahwa logam Fe dan TiN dapat dipisahkan dengan pemisahan magnetik, sedangkan pemisahan antara logam Fe dan TiC belum dipelajari lebih lanjut. Penelitian tersebut tidak menyebutkan berapa ukuran butiran TiN dan TiC yang terbentuk untuk dilakukan pemisahan secara magnetik sehingga belum butiran TiC atau TiN

dapat dipisahkan secara magnetik pada penelitian yang dilakukan oleh Qin dkk. (2020).

3.2 *Embedding Direct Reduction - Magnetic Separation*

Reduksi yang dilakukan dengan mencampur konsentrat pasir besi, batu bara, dan aditif dalam proses reduksi hanya menghasilkan terak dengan kadar TiO_2 rendah ($\text{TiO}_2 < 40\%$). Hal ini dapat disebabkan karena kadar abu yang tinggi di dalam batu bara dan bahan imbu akan masuk ke terak dan menurunkan kadar TiO_2 . Untuk mendapatkan kadar TiO_2 yang tinggi di dalam terak, proses reduksi dilakukan dengan metode *embedding-direct reduction*. Konsentrat pasir besi, bahan imbu, dan *binder* dibuat menjadi pelet dan dimasukkan ke dalam reduktor batu bara sehingga seluruh permukaan pelet diselubungi oleh reduktor seperti ditunjukkan pada Gambar 3. Oleh karena itu, proses reduksi terjadi dari bagian luar ke bagian dalam pelet dan reduksi karbotermik dikendalikan oleh reaksi gasifikasi atau reaksi boudouard [28].



1-Coal 2-Pellet 3-Crucible

Gambar 3. Susunan bahan dalam krusibel pada proses embedding direct reduction [29]

Reduksi dengan metode ini dilakukan oleh Geng dkk., [29] dengan menambahkan Na_2SO_4 sebagai bahan imbu dan batu bara bituminous sebagai reduktor. Reduksi dilakukan pada 3 pelet sekaligus di dalam krusibel yang berisi *pulverized coal*. Geng dkk., [30] melanjutkan penelitiannya untuk menentukan rasio C/Fe, temperatur serta waktu reduksi yang menghasilkan produk dengan kadar dan perolehan yang tinggi. Hasil penelitian didapatkan DRI (*direct reduced iron*) dengan perolehan hingga 90,28% (kadar Fe 90,85%) dan produk non magnetik dengan kadar TiO_2 46,24%.

Yong qiang Zhao dkk., [28] juga melakukan reduksi pasir besi menggunakan metode ini dengan variasi 3 jenis reduktor yaitu batu bara bituminous, *biochar*, dan kokas. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan batu bara

bituminous menghasilkan produk dengan perolehan dan kadar yang lebih tinggi dibandingkan reduktor lainnya. Pengaruh variasi reduktor juga dipelajari oleh Xiaohui Li dkk., [31] yang menggunakan reduktor lignite, bitumite, kokas dan antrasit. Urutan reduktor yang menghasilkan persen metalisasi tertinggi adalah lignite > bitumite > kokas > antrasit. Xiaohui Li dkk., [32]-[33] kembali melanjutkan penelitiannya dan membandingkan penggunaan CaCO_3 , CaSO_4 , CaCl_2 sebagai bahan imbu. Hasil penelitian menunjukkan %metalisasi Fe tertinggi sebesar 90,99% didapatkan pada penambahan CaCO_3 sebanyak 15%.

4. TEKNOLOGI REDUKSI LANGSUNG (DIRECT REDUCTION) DALAM PROSES PEMBUATAN BESI DARI KONSENTRAT PASIR BESI ATAU TITANOMAGNETIT

4.1 Pengaruh Jenis Reaktor

Reduksi bijih titanomagnetit atau pasir besi dengan teknologi reduksi langsung (*direct reduction*) dapat dilakukan menggunakan reaktor yang sama dengan bijih besi primer dengan beberapa penyesuaian. Pemilihan reaktor akan menentukan proses yang efektif dan dapat menghasilkan produk dengan perolehan dan kadar besi yang tinggi serta dapat mengambil logam berharga lainnya yaitu titanium dan vanadium.

Salah satu reaktor yang telah lama dipelajari dalam teknologi *direct reduction* adalah *rotary kiln*. Proses reduksi titanomagnetit di dalam *rotary kiln* dimulai dari reduksi Fe_3O_4 . Keberadaan FeO akan berikatan dengan $\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ menghasilkan $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$ dan membentuk larutan padat dengan Fe_3O_4 . FeO yang bebas dari TiO_2 diamati pada bagian akhir dari *rotary kiln* yang tereduksi menjadi logam Fe sehingga besi oksida yang tersisa dari proses reduksi di dalam *rotary kiln* adalah $2\text{FeO}\cdot\text{TiO}_2$.

Permasalahan dalam proses reduksi langsung menggunakan *rotary kiln* adalah terjadi pembentukan senyawa oksida kompleks dengan titik leleh rendah yang dapat menempel di sekeliling dinding kiln. Suhu yang tinggi juga menyebabkan aglomerasi partikel halus yang memiliki titik leleh rendah. Hal ini dapat dicegah dengan memilih material *feed* yang memiliki kandungan pengotor rendah, batu bara dengan kadar abu rendah, reaktivitas tinggi, titik leleh tinggi dan *swelling index* rendah [34].

Penggunaan *rotary kiln* dalam proses reduksi langsung konsentrat pasir besi atau

titanomagnetit yang dilanjutkan dengan peleburan di dalam *electric furnace* telah diaplikasikan secara komersial oleh New Zealand Steel dan Highveld Steel. Teknologi ini termasuk teknologi yang *proven* hingga saat ini.

Proses reduksi langsung menggunakan RHF (*rotary hearth furnace*) telah diteliti dalam skala *pilot plant* oleh Panzhuhua Iron and Steel Corporation untuk mengganti proses peleburan di tanur tiup. Proses ini menghasilkan terak titanium dengan kadar TiO_2 mencapai 45% berat dengan unsur pengotor seperti kalsium, magnesium, dan silikon [18]. Penggunaan RHF dalam proses reduksi langsung juga telah dipelajari oleh Gu dkk., [35]-[36] dengan umpan berupa konsentrat ilmenit (titanium plaser) dari Indonesia. Konsentrat tersebut memiliki Fe_{total} 22,4-24,5% dan TiO_2 55,3-57%. Percobaan dilakukan dalam skala industri (*test bed*) dengan kapasitas 100.000 ton. Briket komposit konsentrat ilmenit dan *pulverized coal* sebanyak 13% berat dimasukkan ke dalam RHF dalam 2 atau 3 lapisan. Reduksi pada RHF dilakukan pada temperatur 1350 °C selama 30 menit. Produk yang dihasilkan berupa besi spons dengan persen metalisasi Fe 57%. Untuk meningkatkan persen metalisasi Fe, lingkungan reduksi perlu dijaga agar tetap homogen selama proses reduksi berlangsung.

Besi spons yang dihasilkan dari RHF kemudian masuk ke *electric furnace* menghasilkan lelehan besi wantah (*pig iron*) yang mengandung vanadium dan terpisah dari terak titanium. Pada proses di *electric furnace*, penambahan reduktor dilakukan melalui injeksi langsung *pulverized coal* ke dalam lelehan terak (*deep reduction*). Hal ini akan meningkatkan kadar TiO_2 dan mereduksi FeO yang ada di dalam terak. Percobaan tersebut dilakukan hingga 10 *batch* sampel dan berhasil mendapatkan lelehan besi dengan kadar Fe >97% dan terak titanium dengan kadar TiO_2 78-82,5%.

Pemilihan RHF pada proses reduksi langsung dilakukan karena umpan yang dimasukkan lebih fleksibel, tidak perlu dicampur dengan hematit kadar tinggi dan tidak menggunakan kokas seperti pada peleburan menggunakan tanur tiup [17]. Proses ini juga menghasilkan terak titanium dengan komposisi yang lebih sederhana dan kadar TiO_2 mencapai 40-47% berat, lebih tinggi dari proses yang dilakukan oleh New Zealand Steel dan Highveld yang hanya menghasilkan terak titanium dengan kadar TiO_2 30-35% [11]. Selain itu, temperatur reduksi RHF lebih tinggi dari *rotary kiln* sehingga waktu reduksi dapat menjadi lebih singkat yaitu 10-30 menit [9].

Permasalahan pada reduksi briket atau pelet komposit konsentrat titanomagnetit dan batu bara di dalam RHF adalah rendahnya produktivitas karena susunan pelet di dalam RHF maksimum hanya dapat terdiri dari 2 lapisan. Jika briket komposit di dalam RHF lebih dari 2 lapisan atau *multilayer bed*, maka reduksi secara menyeluruh tidak dapat tercapai. Hu dkk., [37] memberikan simulasi jika reduksi dilakukan pada susunan briket komposit yang terdiri dari 3 lapisan. Pada awal proses reduksi, lapisan paling atas akan mendapatkan suplai panas yang paling besar dan tereduksi paling awal. Lapisan tengah dan paling bawah hanya mendapatkan sedikit panas karena tertahan oleh lapisan briket komposit di atasnya. Selanjutnya, reduksi mulai terjadi pada briket komposit di lapisan tengah sehingga briket komposit di bagian atas dan tengah mengalami metalisasi yang hampir sempurna, sedangkan briket komposit di bagian bawah masih belum tereduksi sehingga persen metalisasinya rendah.

Untuk mendapatkan persen metalisasi yang tinggi di setiap lapisan, waktu tinggal briket komposit di dalam RHF perlu diperpanjang. Hal ini dapat meningkatkan persen metalisasi briket komposit di lapisan bawah, akan tetapi briket komposit di bagian atas akan mengalami oksidasi kembali oleh CO₂ yang dihasilkan dari reaksi reduksi. Oksidasi tersebut akan menurunkan persen metalisasi briket komposit di bagian atas. Oleh karena itu, jika ingin menggunakan beberapa lapisan briket komposit pada reduksi di dalam RHF, proses reduksi perlu diatur agar lapisan paling bawah dapat tereduksi dengan cepat dan lapisan paling atas memiliki laju reduksi yang lebih lambat sehingga reduksi dapat terjadi secara seragam. Hal ini dapat dilakukan dengan menambahkan Fe-Si ke dalam briket komposit di lapisan paling bawah. Fe-Si dapat mempercepat laju reduksi melalui reaksi silikon dan besi oksida yang merupakan reaksi eksotermik sehingga reduksi yang seragam di setiap lapisan briket komposit dapat tercapai [37].

4.2 Pengaruh Jenis Reduktor

Penggunaan reduktor yang berbeda akan mempengaruhi proses reduksi besi dan proses nukleasi serta pertumbuhan partikel besi. Y. min Zhang dkk., [8] melakukan penelitian reduksi konsentrat titanomagnetit menggunakan 4 jenis batu bara yaitu bituminous, antrasit, lignit, dan grafit. Hasil reduksi menunjukkan *nugget* besi hanya terbentuk pada penggunaan batu bara bituminous dan antrasit. Kadar abu dari batu bara bituminous dan antrasit lebih tinggi dari lignit dan grafit. Abu pada reduktor dan pengotor pada bijih dapat bereaksi membentuk terak yang

memudahkan pemisahan logam dan terak selama reduksi berlangsung. Perolehan Fe lebih besar pada reduksi menggunakan antrasit karena tingginya kadar karbon sehingga reduksi besi lebih mudah terjadi.

Penelitian tentang pengaruh reduktor juga dipelajari oleh Xiaohui Li dkk., [31] yang membandingkan batu bara lignit, bituminous, antrasit, dan kokas dalam reduksi titanomagnetit. Perbandingan berdasarkan reaktivitas gasifikasi menunjukkan urutan batu bara yang memiliki reaktivitas paling tinggi dimulai dari lignit > bituminous > antrasit > kokas. Reaktivitas merupakan kemampuan batu bara untuk berinteraksi dengan CO₂ pada temperatur tertentu dimana lignit dan bituminous memiliki reaktivitas yang lebih tinggi dibandingkan batu bara lainnya. Selain itu, perbandingan berdasarkan persen metalisasi juga menunjukkan penggunaan lignit atau bituminous sebagai reduktor menghasilkan persen metalisasi yang lebih tinggi dari antrasit dan kokas. Penggunaan lignit sebagai reduktor menghasilkan persen metalisasi sebesar 95,11%, sedangkan pada penggunaan bitumite sebesar 94,43%. Penelitian selanjutnya dilanjutkan menggunakan batu bara bituminous untuk mempelajari pengaruh beberapa jenis senyawa kalsium sebagai bahan imbuhan [32]-[33].

Pada penelitian yang dilakukan oleh Yong qiang Zhao dkk., [28] dengan metode *embedding-direct reduction*, ditemukan bahwa penggunaan batu bara bituminous lebih baik dibandingkan dengan bio-char dan kokas. Hal ini juga disebabkan karena reaktivitas gasifikasi bituminous lebih baik daripada *bio-char* dan kokas sehingga reaksi gasifikasi berlangsung lebih cepat pada temperatur yang rendah. Hal ini dapat mencegah terbentuknya lelehan yang dapat menahan difusi gas dalam proses reduksi.

Tianyang Hu dkk., [22] menggunakan BFD (*blast furnace dust*) sebagai reduktor dalam proses reduksi konsentrat pasir besi. BFD memiliki kandungan *fixed carbon* sebesar 33,73%, *volatile matter* 8,88%, abu 57,4%, dan air 2,1%. Walaupun BFD memiliki kandungan *fixed carbon* lebih rendah dan abu yang lebih tinggi daripada batu bara, hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan BFD dengan rasio C/Fe 0,65 dapat mereduksi pasir besi menghasilkan DRI dengan kadar Fe 94,23% dan perolehan Fe 87,62%. Penelitian reduksi konsentrat pasir besi menggunakan BFD sebagai reduktor kembali dilanjutkan oleh X. Wang dkk., [38] yang membandingkan penggunaan BFD dan bitumit sebagai reduktor. Hasil penelitian menunjukkan dalam jumlah yang sama,

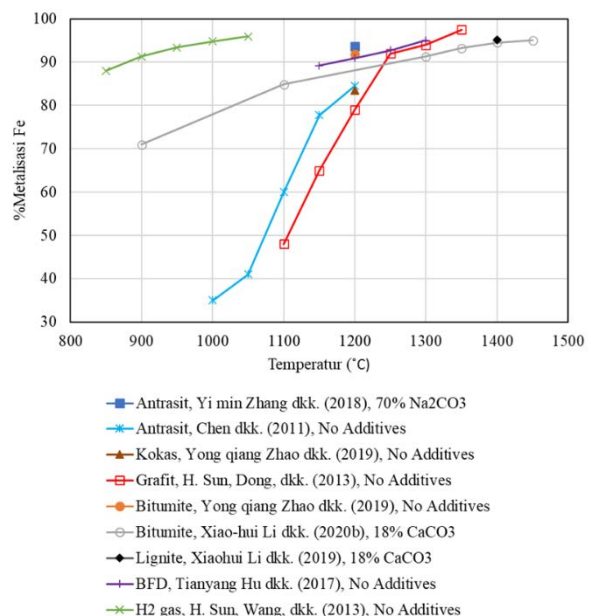
penggunaan BFD sebagai reduktor menghasilkan perolehan dan kadar Fe di dalam DRI lebih tinggi daripada bitumit. Hal ini disebabkan karena *fixed carbon* di dalam BFD tidak hanya dapat mereduksi pasir besi, tetapi juga berguna dalam proses pemisahan titanium dan besi. *Fixed carbon* di dalam BFD memiliki luas permukaan yang lebih besar karena bentuknya yang tidak beraturan. Hal ini dapat meningkatkan permukaan kontak antara karbon dan pasir besi (reaksi *solid-solid*) sehingga laju reduksi pasir besi semakin meningkat. Namun, jika BFD memiliki kadar abu yang sangat tinggi, terak titanium dapat terperangkap di antara lelehan logam besi karena besi oksida di dalam abu BFD lebih cepat tereduksi dan saling bergabung dengan partikel logam besi lainnya. Oleh karena itu, penggunaan BFD sebagai reduktor perlu mempertimbangkan kadar abu di dalamnya untuk mendapatkan perolehan dan kadar Fe tinggi yang terpisah dari terak titanium.

Reduksi langsung konsentrat titanomagnetit juga dapat dilakukan menggunakan reduktor gas karena penggunaan batu bara terbatas pada rendahnya laju reduksi dan tingginya konsumsi energi. Abu pada batu bara yang mengandung sulfur dan fosfor juga dapat menurunkan kualitas dari produk hasil reduksi. Selain itu, penggunaan batu bara mulai tidak diminati karena menghasilkan gas CO_x yang berdampak pada pemanasan global dan perubahan iklim. Oleh karena itu, proses reduksi mulai berkembang pada penggunaan sumber energi yang bersih sehingga tidak meninggalkan jejak karbon. Salah satu penelitian yang mempelajari pengaruh gas hidrogen sebagai reduktor dilakukan oleh Sun dkk., [39]. Penelitian dilakukan dengan variasi gas H_2 -Ar dalam persen volume tertentu. Reaksi reduksi akan berjalan semakin cepat dengan meningkatnya persen volume gas hidrogen terhadap argon.

Reduksi berbasis gas memiliki kelebihan pada konsumsi energi yang lebih rendah dan laju reduksi yang lebih cepat dibandingkan dengan penggunaan reduktor karbon. Reduksi konsentrat titanomagnetit menggunakan gas hidrogen (H_2) telah dipelajari dan dapat mengekstraksi Fe, Ti, V, dan Cr dengan tahapan proses yang terdiri dari pembuatan pelet, pengeringan, pemanasan (*preheated*), preoksidasi, reduksi, dan pelelehan untuk memisahkan logam dan terak. Walaupun reduksi konsentrat titanomagnetit berbasis gas berhasil memisahkan logam dan terak dengan perolehan tinggi, penggunaan hidrogen sebagai reduktor memerlukan biaya yang besar. Alternatif reduktor berbasis gas lainnya seperti gas alam juga terkendala pada biaya yang

membuat proses tersebut hanya ekonomis di negara dengan harga gas alam yang murah [17]. Perbandingan persen metalisasi dari proses reduksi konsentrat titanomagnetit atau pasir besi dengan variasi reduktor yang berbeda ditunjukkan pada Gambar 4. Grafik tersebut menunjukkan persen metalisasi masing-masing penelitian sebagai fungsi temperatur.

Reduksi menggunakan reduktor gas hidrogen dapat menghasilkan persen metalisasi yang tinggi pada temperatur rendah, sedangkan pada penggunaan reduktor berbasis karbon membutuhkan temperatur yang lebih tinggi. Penggunaan antrasit sebagai reduktor tanpa penambahan bahan imbu pada penelitian Chen dkk., [19] menghasilkan persen metalisasi yang lebih rendah dibandingkan reduksi dengan penambahan Na_2CO_3 sebagai bahan imbu pada penelitian Zhang dkk., [8]. Hal ini menunjukkan penambahan bahan imbu dapat memudahkan pemisahan logam dan terak sehingga menghasilkan persen metalisasi yang tinggi. Penggunaan grafit sebagai reduktor pada penelitian Sun dkk., [40] menghasilkan persen metalisasi yang paling tinggi dibandingkan reduktor lainnya. Namun, grafit membutuhkan temperatur lebih dari $1300\text{ }^\circ C$ untuk mendapatkan persen metalisasi tersebut.



Gambar 4. Perbandingan persen metalisasi sebagai fungsi temperatur pada reduksi dengan reduktor berbeda

Penggunaan batu bara bituminous dan lignit sebagai reduktor menunjukkan persen metalisasi yang hampir sama pada penelitian yang dilakukan Li dkk., [31]. Melihat ketersediaan batu bara bituminous di Indonesia, maka penggunaan batu bara bituminous sebagai reduktor dalam teknologi reduksi langsung dapat

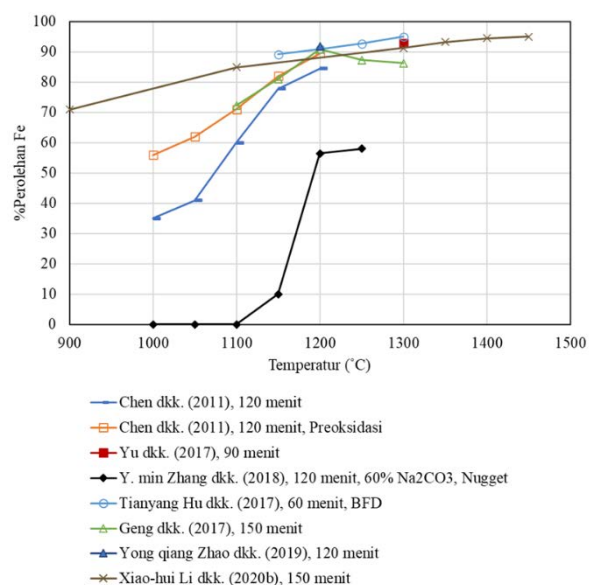
menjadi pertimbangan karena dapat menghasilkan persen metalisasi Fe yang tinggi pada temperatur yang relatif rendah.

4.3 Pengaruh Temperatur Reduksi

Penentuan temperatur reduksi penting untuk menghasilkan produk yang memiliki perolehan dan kadar tinggi. Perolehan Fe pada produk hasil reduksi menggunakan teknologi *direct reduction* sebagai fungsi dari temperatur dan waktu reduksi ditunjukkan pada Gambar 5. Grafik tersebut menunjukkan kecenderungan perolehan besi yang semakin meningkat dengan meningkatnya temperatur. Chen dkk., [19] melakukan reduksi bijih titanomagnetit menggunakan *pulverized coal* dengan variasi preoksidasi dan tanpa preoksidasi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa persen metalisasi konsentrat titanomagnetit meningkat dengan meningkatnya temperatur (>1100 °C). Hal ini disebabkan karena peningkatan reaktivitas *pulverized coal* pada temperatur tinggi sehingga meningkatkan laju reaksi gasifikasi dan meningkatkan rasio CO/CO₂. Pada temperatur reduksi (<1100 °C), energi yang dibutuhkan untuk proses reduksi belum cukup untuk menghasilkan persen metalisasi yang tinggi. Selain itu, preoksidasi berpengaruh pada perolehan besi yang dihasilkan dimana reduksi pada bijih titanomagnetit yang telah dilakukan preoksidasi menghasilkan perolehan besi yang lebih tinggi dibandingkan tanpa preoksidasi.

Reduksi konsentrat titanomagnetit pada temperatur 1200°C dapat mendukung terjadinya proses pembentukan nugget besi pada penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk., [8]. Proses pembentukan *nugget* besi terdiri dari proses reduksi besi oksida, karbonisasi logam besi dan pemisahan logam besi dan terak.

Reaksi $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow FeO$ terjadi pada temperatur <1000 °C, sedangkan reaksi $FeO \rightarrow Fe$ terjadi pada temperatur 1000-1100 °C, dan keseluruhan proses selesai pada temperatur 1200 °C. Pada temperatur reduksi >1200 °C, vanadium akan ikut tereduksi dan masuk ke dalam logam besi. Hal ini tidak diinginkan dalam percobaan tersebut karena akan menurunkan kadar Fe di dalam nugget besi. Pada temperatur reduksi 1250-1300 °C akan terbentuk lelehan terak yang dapat menghalangi difusi gas dalam proses reduksi [30]. Hal ini akan menyebabkan proses reduksi terjadi secara tidak merata sehingga titanium dapat terjebak di dalam lelehan besi yang akan menurunkan perolehan dan kadar produk [28], [41].



Gambar 5. Perbandingan perolehan besi pada reduksi titanomagnetit atau pasir besi sebagai fungsi temperatur dengan waktu reduksi yang berbeda

4.4 Pengaruh Penambahan Bahan Imbuh

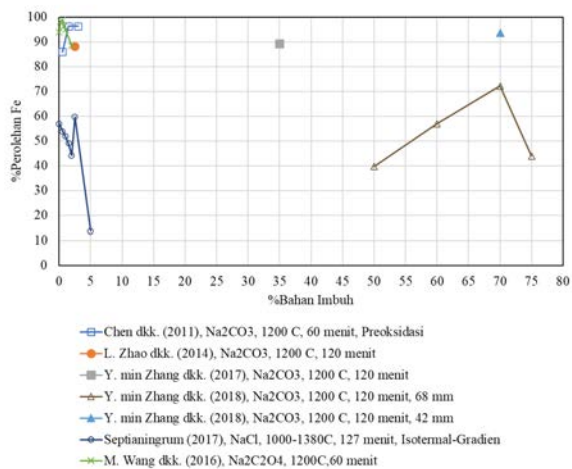
Bahan imbuh dapat ditambahkan dalam campuran umpan pada proses reduksi yang biasanya berupa senyawa alkali. Penambahan senyawa alkali pada reduksi besi oksida menyebabkan terjadinya distorsi kisi dan transformasi kisi menghasilkan besi berpori yang dapat mempercepat laju difusi gas. Selain itu, senyawa alkali dapat masuk ke dalam partikel batu bara dan bereaksi dengan karbon yang akan meningkatkan reaktivitas karbon dan laju gasifikasi karbon [19].

4.4.1 Penambahan Senyawa Natrium

Penambahan senyawa natrium pada reduksi konsentrat titanomagnetit atau pasir besi dapat berupa Na₂CO₃, NaCl, Boraks, dan Na₂SO₄. Pengaruh penambahan Na₂CO₃, Na₂C₂O₄ dan NaCl dalam komposisi yang berbeda terhadap perolehan besi ditunjukkan pada Gambar 6, sedangkan pengaruh penambahan boraks dan Na₂SO₄ ditunjukkan pada Gambar 7. Dari grafik terlihat bahwa reduksi dengan penambahan Na₂CO₃ dan Na₂C₂O₄ menghasilkan perolehan Fe yang lebih tinggi dibandingkan dengan NaCl, sedangkan penambahan boraks menghasilkan perolehan Fe yang hampir sama dengan penambahan Na₂SO₄. Namun, sulfur yang terdapat pada Na₂SO₄ dapat masuk produk akhir sehingga menurunkan kualitas produk.

Chen dkk., [19] telah membandingkan penggunaan Na₂CO₃ dan boraks dalam reduksi konsentrat titanomagnetit dimana dalam jumlah yang lebih sedikit Na₂CO₃ dapat menghasilkan persen metalisasi yang lebih tinggi daripada reduksi dengan penambahan boraks. Penggunaan

Na_2CO_3 , boraks dan natrium oksalat ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) sebagai bahan imbuhan juga telah dipelajari oleh M. Wang dkk., [42].



Gambar 6. Pengaruh penambahan $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 dan NaCl terhadap perolehan Fe

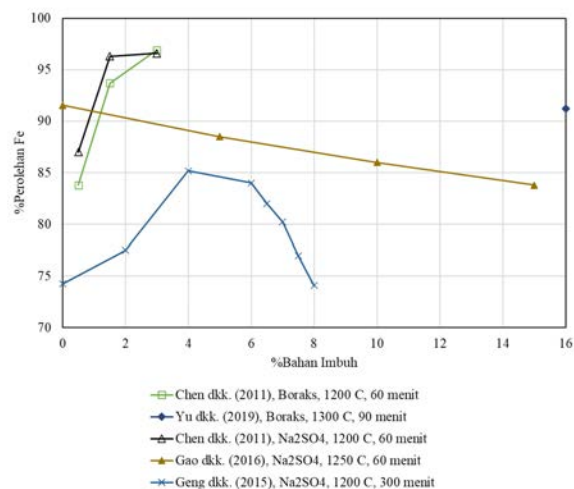
Hasil penelitian menunjukkan bahwa penambahan $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ menghasilkan persen metalisasi yang paling tinggi dibandingkan dengan Na_2CO_3 dan boraks. Dalam proses reduksi, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ terdekomposisi menjadi Na_2CO_3 dan CO yang akan menyediakan tambahan gas karbon monoksida sebagai reduktor. Na_2CO_3 yang dihasilkan dari proses dekomposisi akan memiliki reaktivitas tinggi dan dapat berperan dalam pemisahan besi dan titanium.

Penambahan Na_2CO_3 juga dapat menghasilkan nugget besi yang terpisah dari terak dengan perolehan hingga 93,67% pada penelitian yang dilakukan oleh Y. min Zhang dkk.,[8]. Karena percobaan tersebut dilakukan pada temperatur 1200 °C, vanadium tidak ikut tereduksi bersamaan dengan besi sehingga kadar Fe di dalam nugget besi dapat mencapai 95,44% sehingga dapat digunakan untuk memproduksi *semi-steel*. Oleh karena itu, penggunaan $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ dan Na_2CO_3 sebagai bahan imbuhan lebih disarankan dibandingkan dengan senyawa natrium lainnya.

4.4.2 Penambahan Senyawa Kalsium

Penambahan senyawa kalsium sebagai bahan imbuhan pada reduksi konsentrat pasir besi atau titanomagnetit dapat berupa CaF_2 , CaCO_3 , CaSO_4 , dan CaCl_2 . Pengaruh penambahan senyawa kalsium terhadap perolehan besi ditunjukkan pada Gambar 8. Dari gambar tersebut terlihat bahwa penambahan CaF_2 dan CaCO_3 menghasilkan perolehan Fe yang paling tinggi dibandingkan dengan senyawa kalsium lainnya. Xiao hui Li dkk., [31] membandingkan

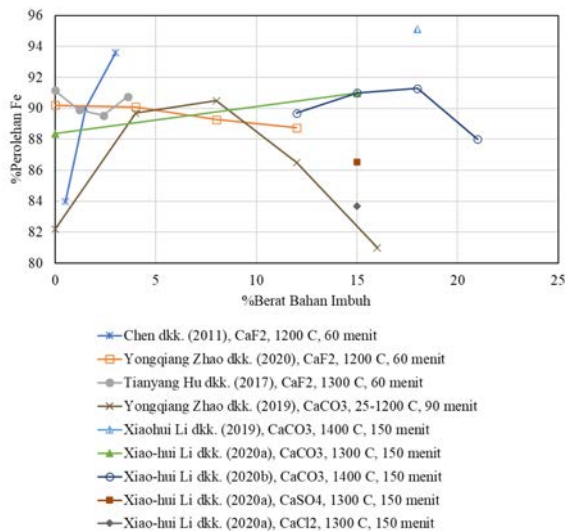
penambahan CaCO_3 , CaCl_2 , dan CaSO_4 dalam reduksi konsentrat titanomagnetit. Ketiga senyawa tersebut dapat bereaksi dengan ilmenit menghasilkan CaTiO_3 .



Gambar 7. Pengaruh penambahan boraks dan Na_2SO_4 terhadap perolehan Fe

Penambahan CaCO_3 menghasilkan persen metalisasi Fe yang paling tinggi yaitu 90,99% dibandingkan dengan tanpa penambahan bahan imbuhan sebesar 88%. Walaupun penambahan CaCl_2 dan CaSO_4 dapat meningkatkan pertumbuhan logam besi, namun persen metalisasi yang dihasilkan lebih rendah daripada reduksi tanpa penambahan bahan imbuhan masing-masing sebesar 83,69% dan 86,55%. Rendahnya persen metalisasi Fe pada penambahan CaCl_2 dan CaSO_4 disebabkan oleh pembentukan $\text{Fe-Mg}_2\text{TiO}_4$ yang menghalangi reduksi besi dan pembentukan FeS .

Pada penambahan CaCO_3 , konsentrasi gas CO dan CO_2 meningkat dibandingkan dengan reduksi tanpa penambahan bahan imbuhan sehingga mendukung proses reduksi. Selain itu, CaCO_3 dapat terdekomposisi menjadi CaO dan CO_2 . CaO dapat mencegah pembentukan fayalit sedangkan CO_2 dapat meningkatkan laju gasifikasi karbon [1]. CaO juga dapat memutuskan ikatan tetrahedral oksida pengotor pada konsentrat titanomagnetit. Hal ini akan menurunkan viskositas dan berat jenis terak sehingga memudahkan proses pemisahan lelehan logam dan terak pada proses peleburan di *electric furnace* [43]. Oleh karena itu, penambahan CaCO_3 sebagai bahan imbuhan lebih disarankan dalam reduksi konsentrat titanomagnetit dibandingkan senyawa kalsium lainnya.



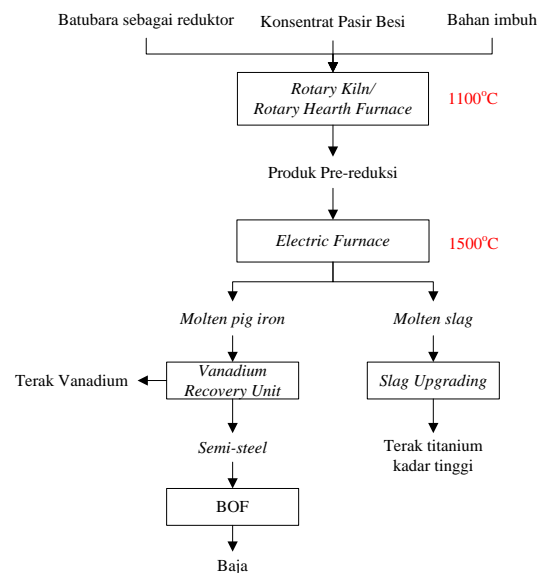
Gambar 8. Pengaruh penambahan senyawa kalsium terhadap perolehan Fe

5. KEMUNGKINAN ALUR PROSES PRODUKSI BESI, BAJA, DAN TERAK TITANIUM KADAR TINGGI DARI PASIR BESI DI INDONESIA

Pasir besi yang terdapat di Indonesia terdiri dari titanomagnetit ($\text{Fe}_{2,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}_4$) dan sedikit kandungan ilmenite (FeTiO_3) dengan oksida pengotor seperti SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , dan MnO . Pasir besi tersebut memiliki kandungan Fe_{total} 55-58% dan TiO_2 sekitar 11% sehingga dapat digunakan sebagai alternatif bahan baku dalam pembuatan besi dan baja. Selain itu, kandungan TiO_2 yang tinggi di dalam terak juga dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan pigmen TiO_2 . Selain besi dan titanium, logam berharga lain yang juga biasanya terdapat di dalam konsentrat titanomagnetit adalah vanadium. Vanadium dapat ikut tereduksi bersama dengan besi pada reduksi temperatur tinggi ($>1200^\circ\text{C}$) dan dipisahkan dari lelehan besi dengan mengembuskan oksigen sehingga vanadium akan masuk ke terak dan terpisah dari lelehan besi.

Teknologi peleburan di dalam tanur tiup (*blast furnace*) seperti yang diaplikasikan di China berhasil memproduksi besi wantah yang dapat digunakan dalam proses pembuatan baja. Namun, titanium di dalam terak memiliki kadar yang rendah dengan struktur yang kompleks dan stabil. Terak titanium tersebut hanya menjadi limbah karena proses pemurnian lebih lanjut sulit dilakukan dan tidak ekonomis. Alur proses pembuatan besi, baja dan terak titanium kadar tinggi yang dapat diaplikasikan di Indonesia ditunjukkan pada Gambar 6.

Teknologi lain yang juga berkembang dalam proses pembuatan besi dan baja dari konsentrat titanomagnetit adalah teknologi reduksi langsung.



Gambar 9. Alur proses pembuatan besi, baja dan terak titanium kadar tinggi yang dapat diaplikasikan di Indonesia

Teknologi ini dapat diklasifikasikan berdasarkan reduktor yang digunakan yaitu gas dan batu bara.

Penggunaan gas sebagai reduktor di Indonesia terkendala karena mahalnya harga gas yang akan membuat proses menjadi tidak ekonomis. Teknologi yang mungkin diaplikasikan di Indonesia adalah reduksi langsung dengan reduktor batu bara menggunakan *rotary kiln* atau *rotary hearth furnace*.

Reduksi langsung dengan reduktor batu bara dapat dilakukan menggunakan *rotary kiln* seperti proses yang dioperasikan oleh New Zealand Steel atau menggunakan *rotary hearth furnace* seperti pilot plant yang diaplikasikan di Panzhihua Steel. Proses reduksi langsung menghasilkan produk reduksi yang dapat dilebur kembali di dalam *electric furnace* menghasilkan lelehan besi wantah (*pig iron*) yang terpisah dari terak titanium. Lelehan besi wantah (*pig iron*) dapat dibawa ke BOF untuk proses pemisahan vanadium dan proses pembuatan baja dengan mengembuskan oksigen. Terak titanium dapat dimurnikan lebih lanjut untuk menghilangkan oksida pengotor menghasilkan terak titanium kadar tinggi yang dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan pigmen TiO_2 . Laju reduksi konsentrat titanomagnetit dapat ditingkatkan dengan pengaturan parameter operasi seperti perlakuan pre-oksidasi, penambahan bahan imbuh, serta pengaturan temperatur operasi. Na_2CO_3 dan Ca_2CO_3 dapat ditambahkan sebagai bahan imbuh dalam reduksi pasir besi untuk meningkatkan perolehan Fe di produk akhir.

6. KESIMPULAN

Laju reduksi konsentrat titanomagnetit atau pasir besi dapat ditingkatkan dengan mengatur parameter operasi seperti perlakuan pre-oksidasi, jenis reduktor, pengaturan temperatur proses, dan penambahan bahan imbu. Pengaruh dari masing-masing parameter operasi adalah batu bara bituminous sebagai reduktor dalam reduksi konsentrat pasir besi lebih disarankan karena ketersediaannya di Indonesia dan kemampuannya untuk menghasilkan persen metalisasi Fe yang tinggi. Semakin tinggi temperatur reduksi maka perolehan Fe yang dihasilkan pada produk akhir juga semakin besar. Penambahan senyawa alkali seperti Na_2CO_3 dan Ca_2CO_3 dapat meningkatkan perolehan Fe dalam proses reduksi

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Bapak Taufiq Hidayat, S.T, M.Phil., Ph.D. yang telah memberikan masukan dalam penulisan ulasan literatur ini.

REFERENCES

- [1] S. M. Jung, "Effects of CaO/CaCO_3 on the carbothermic reduction of titanomagnetite ores," *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 46, no. 3, pp. 1162-1174, 2015. Doi: 10.1007/s11663-015-0341-y.
- [2] P. M. Hilman, "*Pasir besi di Indonesia geologi, eksplorasi dan pemanfaatannya*," Pusat Sumber Daya Geologi-Badan Geologi Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral, pp. 9-14, 2014.
- [3] Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Badan Geologi, "*Executive summary pemutakhiran data dan neraca sumber daya mineral dan batubara*," pp. 7-16, 2019.
- [4] "2020 World Steel in Figures," Internet : <https://aceroplatea.es/docs/WorldSteelInFigures2020.pdf>, 2020 [Diakses 16 November 2020].
- [5] M. A. Irfan, "Penguatan industri besi-baja menuju ketahanan nasional," Internet : <https://investor.id/opinion/200003/penguatan-industri-besibaja-menuju-ketahanan-nasional>, November 2019 [Diakses 16 November 2020].
- [6] Y. Zhao, T. Sun, H. Zhao, C. Xu, and S. Wu, "Effect of MgO and CaCO_3 as additives on the reduction roasting and magnetic separation of beach titanomagnetite concentrate," *ISIJ International*, vol. 59, no. 6, pp. 981-987, 2019. Doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2018-757.
- [7] Y. Zhang, L. Yi, L. Wang, D. Chen, W. Wang, Y. Liu, H. Zao, T. Qi "A novel process for the recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite: sodium modification-direct reduction coupled process," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 24, no. 5, pp. 504-511, 2017. Doi: 10.1007/s12613-017-1431-4.
- [8] Y. Zhang, L. Wang, D. Chen, and W. Wang, "A method for recovery of iron, titanium, and vanadium from vanadium-bearing titanomagnetite," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 25, no. 2, pp. 131-144, 2018. Doi: 10.1007/s12613-018-1556-0.
- [9] J. Qin, G. G. Liu, Z. J. Li, and J. L. Qi, "A study on the comparison of the several typical processes for dealing with vanadium titanium magnetite resources," *Energy and Environmental Engineering - Proceedings of the International Conference on Energy and Environmental Engineering, ICEEE 2014*, pp. 145-148, 2015.
- [10] P. R. Taylor, S. A. Shuey, E. E. Vidal, and J. C. Gomez, "Extractive metallurgy of vanadium-containing titaniferous magnetite ores: A review," *Minerals and Metallurgical Processing*, vol. 23, no. 2, pp. 80-86, 2006. Doi: 10.1007/bf03403340.
- [11] W. S. Steinberg, W. Geysler, and J. Nell, "The history and development of the pyrometallurgical processes at Evraz highveld steel & vanadium," *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, vol. 111, pp. 6-9, 2011.
- [12] E. Hukkanen and H. Walden, "The production of vanadium and steel from titanomagnetites," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 15, no. 1-2, pp. 89-102, 1985. Doi: 10.1016/0301-7516(85)90026-2.
- [13] H. P. Gou, G. H. Zhang, and K. C. Chou, "Phase evolution during the carbothermic reduction process of ilmenite concentrate," *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, vol. 46, no. 1, pp. 48-56, 2014. Doi: 10.1007/s11663-014-0175-z.
- [14] Y. Z. Wang, J. L. Zhang, Z. J. Liu, and C. B. Du, "Carbothermic reduction reactions

- at the metal-slag interface in Ti-bearing slag from a blast furnace,” *Jom*, vol. 69, no. 11, pp. 2397-2403, 2017. Doi: 10.1007/s11837-017-2508-2.
- [15] K. Kodama, A. Shigemi, and T. Ogata, “Use of iron sand in small blast furnaces,” *Tetsu-to-Hagané Overseas*, vol. 4, no. 3, pp. 280-287, 1964. Doi: 10.2355/isijintoverseas.4.3_280.
- [16] E. Park, S. B. Lee, O. Ostrovski, D.-J. Min, and C.-H. Rhee, “Reduction of the mixture of titanomagnetite iron sand and hematite iron ore fines by carbon monoxide,” vol. 44, no. 1, pp. 214-216, 2004.
- [17] L. H. Zhou, J. Wang, S. Y. Gou, L. Y. Chen, and Z. R. Li, “Development of utilization of vanadic titanomagnetite,” *Applied Mechanics and Materials*, vol. 184-185, pp. 949-953, 2012. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMM.184-185.949.
- [18] J. H. Zhang, C. X. Li, and L. X. Zeng, “Study on process mineralogy and titanium separation of Ti-bearing EAF slag,” *Advanced Materials Research*, vol. 734-737, pp. 1097-1103, 2013. Doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.734-737.1097.
- [19] D. S. Chen, B. Song, L. N. Wang, T. Qi, Y. Wang, and W. J. Wang, “Solid state reduction of Panzhihua titanomagnetite concentrates with pulverized coal,” *Minerals Engineering*, vol. 24, no. 8, pp. 864-869, 2011. Doi: 10.1016/j.mineng.2011.03.018.
- [20] L. Zhao, L. Wang, T. Qi, D. Chen, H. Zhao, and Y. Liu, “A novel method to extract iron, titanium, vanadium, and chromium from high-chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrates,” *Hydrometallurgy*, vol. 149, pp. 106-109, 2014. Doi: 10.1016/j.hydromet.2014.07.014.
- [21] E. Gao, T. Sun, Z. Liu, C. Geng, and C. Xu, “Effect of sodium sulfate on direct reduction of beach titanomagnetite for separation of iron and titanium,” *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 23, no. 5, pp. 428-433, 2016. Doi: 10.1016/S1006-706X(16)30068-1.
- [22] T. Hu, T. Sun, J. Kou, C. Geng, X. Wang, and C. Chen, “Recovering titanium and iron by co-reduction roasting of seaside titanomagnetite and blast furnace dust,” *International Journal of Mineral Processing*, vol. 165, pp. 28-33, 2017. Doi: 10.1016/j.minpro.2017.06.003.
- [23] Y. Zhao, T. Sun, Z. Li, and Z. Wang, “Measurement and characterisation of metallic iron particles on coal-based reduction and magnetic separation of refractory titanomagnetite,” *Mining, Metallurgy and Exploration*, vol. 38, no. 1, pp. 141-150, 2020. Doi: 10.1007/s42461-020-00309-3.
- [24] J. Qin, Y. Wang, Z. You, L. Wen, and X. Lv, “Carbonization and nitridation of vanadium-bearing titanomagnetite during carbothermal reduction with coal,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 9, no. 3, pp. 4272-4282, 2020. Doi: 10.1016/j.jmrt.2020.02.053.
- [25] W. Yu, X. Wen, J. Chen, J. Kuang, Q. Tang, Y. Tiang, J. Fu, W. Fuang, and T. Qiu, “Preparation of direct reduced iron and titanium nitride from panzhihua titanomagnetite concentrate through carbothermic reduction-magnetic separation,” *Minerals*, vol. 7, no. 11, pp. 1-10, 2017. Doi: 10.3390/min7110220.
- [26] G. Zhang, K. Feng, and H. Yue, “Theoretical analyses and experimental investigations of selective carbothermal reactions of vanadium-bearing titanomagnetite concentrates for preparation of iron-based wear-resistant material,” *Jom*, vol. 68, no. 9, pp. 2525-2532, 2016. Doi: 10.1007/s11837-016-2035-6.
- [27] W. Yu, X. Wen, J. Chen, Q. Tang, W. Dong, and J. Zhong, “Effect of sodium borate on the preparation of TiN from titanomagnetite concentrates by carbothermic reduction-magnetic separation and acid leaching process,” *Minerals*, vol. 9, no. 11, pp. 675, 2019. Doi : 10.3390/min9110675.
- [28] Y. Zhao, T. Sun, H. Zhao, C. Chen, and X. Wang, “Effect of reductant type on the embedding direct reduction of beach titanomagnetite concentrate,” *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 26, no. 2, pp. 152-159, 2019. Doi: 10.1007/s12613-019-1719-7.
- [29] C. Geng, T. Sun, H. Yang, Y. Ma, E. Gao, and C. Xu, “Effect of Na₂SO₄ on the embedding direct reduction of beach titanomagnetite and the separation of titanium and iron by magnetic separation,” *ISIJ International*, vol. 55, no. 12, pp. 2543-2549, 2015. Doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2015-420.

- [30] C. Geng, T. Sun, Y. Ma, C. Xu, and H. Yang, "Effects of embedding direct reduction followed by magnetic separation on recovering titanium and iron of beach titanomagnetite concentrate," *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 24, no. 2, pp. 156-164, 2017. Doi: 10.1016/S1006-706X(17)30022-5.
- [31] X. Li, J. Kou, T. Sun, X. Guo, and Y. Tian, "Coal and coke based reduction of vanadium titanomagnetite concentrate by the addition of calcium carbonate," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 00, no. 00, pp. 1-8, 2019. Doi: 10.1080/08827508.2019.1702039.
- [32] X. Li, J. Kou, T. Sun, S. Wu, and Y. Zhao, "Formation of calcium titanate in the carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite concentrate by adding CaCO_3 ," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 27, no. 6, pp. 745-753, 2020. Doi: 10.1007/s12613-019-1903-9.
- [33] X. Li, J. Kou, T. Sun, S. Wu, and Y. Zhao, "Effects of calcium compounds on the carbothermic reduction of vanadium titanomagnetite concentrate," *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, vol. 27, no. 3, pp. 301-309, 2020. Doi: 10.1007/s12613-019-1864-z.
- [34] N. Saleh, S. Rochani, and H. E. Mamby, "Making of iron nugget from concentrated iron sand using mini-sized rotary kiln," *Indonesian Mining Journal*, vol. 20, no. 1, pp. 59-68, 2017.
- [35] J. Gu, D. Xia, K. Liu, and S. Wang, "Experimental study on utilization of low-grade complex ore through direct reduction-melting and separation," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 394, no. 4, 2018. Doi: 10.1088/1757-899X/394/4/042044.
- [36] J. Gu, L. Wang, D. hong Xia, F. Zhang, Z. dong Qi, and W. qing Ao, "Experimental study and industrial demonstration on utilization of Fe, Ti and V from vanadium-bearing titanomagnetite ore sands," *Journal of Iron and Steel Research International*, vol. 26, no. 12, pp. 1295-1303, 2019. Doi: 10.1007/s42243-019-00305-y.
- [37] T. Hu, X. Lv, and C. Bai, "Enhanced reduction of coal-containing titanomagnetite concentrates briquette with multiple layers in rotary hearth furnace," *Steel Research International*, vol. 87, no. 4, pp. 494-500, 2016. Doi: 10.1002/srin.201500119.
- [38] X. Wang, T. Hu, C. Chen, and T. Sun, "Effects of the fixed carbon and ash in blast furnace dust on its co-reduction with seaside titanomagnetite," *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, vol. 55, no. 5, pp. 1323-1337, 2019. Doi: 10.5277/ppmp19060.
- [39] H. Sun, J. Wang, Y. Han, X. She, and Q. Xue, "Reduction mechanism of titanomagnetite concentrate by hydrogen," *International Journal of Mineral Processing*, vol. 125, pp. 122-128, 2013, doi: 10.1016/j.minpro.2013.08.006.
- [40] H. Sun, X. Dong, X. She, Q. Xue, and J. Wang, "Solid state reduction of titanomagnetite concentrate by graphite," *ISIJ International*, vol. 53, no. 4, pp. 564-569, 2013. Doi: 10.2355/isijinternational.53.564.
- [41] E. Park and O. Ostrovski, "Reduction of titania-ferrous ore by carbon monoxide," *ISIJ International*, vol. 43, no. 9, pp. 1316-1325, 2003. Doi: 10.2355/isijinternational.44.999.
- [42] M. Wang, S. Zhou, X. Wang, and B. Chen, "Recovery of iron from chromium vanadium-bearing titanomagnetite concentrate by direct reduction," *Jom*, vol. 68, no. 10, pp. 2698-2703, 2016. Doi: 10.1007/s11837-016-2083-y.
- [43] J. Xin, N. Wang, M. Chen, and C. Chen, "Slag-metal separation and reduction behaviors of vanadiumbearing titanomagnetite metallized pellets," *ISIJ International*, vol. 60, no. 5, pp. 823-831, 2020. Doi: 10.2355/isijinternational.ISIJINT-2019-529.



KOROSI YANG DIPENGARUHI MIKROBIOLOGI DAN TEKNOLOGI PENCEGAHANNYA DI INDUSTRI MINYAK DAN GAS : *REVIEW*

Ahmad Royani^{a,d}, Muhammad Hanafi^b, Heddy Julistiono^c, Azwar Manaf^{d,*}

^a Pusat Riset Metalurgi, Badan Riset dan Inovasi Nasional
Gedung 470-475, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Banten, Indonesia 15343

^b Pusat Riset Kimia, Badan Riset dan Inovasi Nasional
Gedung 452, Kawasan PUSPIPTEK Serpong, Banten, Indonesia 15343

^c Pusat Riset Biologi, Badan Riset dan Inovasi Nasional
Jl. Raya Bogor Km. 46 Cibinong Science Center, Cibinong, Indonesia 16911

^d Program Studi Ilmu Material, Departemen Fisika
Universitas Indonesia, Depok, Jawa Barat, 16424, Indonesia

*E-mail: azwar@ui.ac.id

Masuk tanggal : 27-10-2021, revisi tanggal : 23-02-2022, diterima untuk diterbitkan tanggal 28-02-2022

Abstrak

Korosi yang dipengaruhi oleh mikrobiologi atau MIC (*microbiologically influenced corrosion*) adalah salah satu bentuk korosi lokal yang disebabkan oleh mikroorganisme dan aktivitasnya yang merugikan fasilitas industri minyak dan gas. Keberadaan mikroorganisme dan aktivitasnya yang kompleks memainkan peranan penting dalam pembentukan biofilm dan produk korosi yang menyebabkan kerusakan peralatan. Meskipun beberapa teknik mitigasi dan pencegahan dalam upaya pengendalian mikroorganisme telah dilakukan, tinjauan mitigasi korosi yang dipengaruhi mikroorganisme masih terbatas. Tinjauan ini memberikan beberapa mikroorganisme yang terkait dengan MIC, formasi biofilm, beberapa metode deteksi untuk evaluasi mikroorganisme dan teknologi pengendalian mikroorganisme di industri minyak dan gas. Perkembangan teknologi terkini pengendalian mikroorganisme di industri lainnya juga turut dibahas. Berbagai teknologi deteksi, mitigasi, dan pencegahan diterapkan untuk mengontrol MIC yang kompleks. Namun, pengembangan teknologi untuk pengendalian MIC masih diperlukan. Pengembangan teknologi mitigasi MIC dapat mencakup penggunaan biosida ramah lingkungan untuk menggantikan biosida konvensional, penggunaan bahan antibakteri, pelapisan cat, dan bakteri pesaing untuk pengendalian biokorosi.

Kata Kunci: Biofilm, korosi yang dipengaruhi mikrobiologi, mikroorganisme, minyak dan gas, mitigasi

Abstract

MIC (*microbiologically influenced corrosion*) is a form of local corrosion caused by microorganisms and their activities, which harm facilities of the oil and gas industries. The presence of microorganisms and their complex activities have an important role in the biofilm formations and corrosion products that cause damage to equipment. Although several mitigation and prevention techniques in microbiological control efforts have been carried out, the mitigation review for microbiologically influenced corrosion is still limited. This review provides some of the microorganisms associated with MIC, biofilm formations, some detection methods for evaluation microorganisms, and the technology of controlling microorganisms in the oil and gas industries. The development of trend technology for controlling microorganisms in other industries also is discussed. Various detection, mitigation, and prevention technologies are applied to control complex MICs. However, development technology for controlling MIC is still needed. The development of technologies for mitigation MIC can include using eco-friendly biocide to replace conventional biocides, the use of antibacterial materials, coatings, and the competitor bacterial for biocorrosion control.

Keywords: Biofilm, microbiologically influenced corrosion, microorganism, oil and gas, mitigation

1. PENDAHULUAN

MIC (*microbiologically influenced corrosion*) atau korosi yang dipengaruhi proses mikrobiologis pada logam merupakan masalah utama bagi industri minyak dan gas. Diperkirakan sekitar 20 - 40 % korosi internal pada pipa di industri minyak dan gas terjadi akibat MIC [1]. MIC atau biokorosi sering membentuk lubang (*pitting corrosion*) pada pipa baja karbon yang menyebabkan kegagalan pipa dan tumpahan minyak [2]-[3]. Biofilm yang menempel pada permukaan material pipa merupakan faktor penting yang dapat menginduksi MIC. Biofilm merupakan koloni dari sel mikroorganisme yang menempel pada substrat logam dan tidak bergerak, tumbuh dan berkembang biak serta menghasilkan zat polimer ekstraseluler [4]. Penempelan mikroorganisme adalah proses yang sangat spontan, yang hampir dapat menyebabkan korosi pada semua material logam. Hasil studi pengaruh bakteri terhadap sepuluh logam berbeda menunjukkan adanya percepatan korosi baja karbon dan paduan tembaga-nikel dalam kondisi uji biotik [5]. Biokorosi telah membuat kerugian yang tinggi di industri minyak dan gas serta industri lainnya setiap tahunnya. Sehingga pencegahan dan perlindungan permukaan material dari MIC menjadi masalah penting yang perlu dipecahkan.

Meskipun sifat elektrokimia korosi tetap berlaku untuk proses korosi yang dipengaruhi oleh proses mikrobiologis (MIC), peran mikroorganisme dalam proses korosi tetap menginduksi beberapa parameter korosi, yang paling signifikan adalah modifikasi antarmuka logam dengan larutan oleh pembentukan biofilm [6]. Dalam kondisi anoksik (tanpa oksigen), satu-satunya reaktan yang tersedia untuk mengoksidasi besi adalah proton yang diturunkan dari air. Pada keadaan ini, kinetika reaksi berlangsung sangat lambat, sehingga terjadinya korosi secara teoritis dan teknis dalam kondisi anoksik tanpa adanya oksigen tidak signifikan [7]. Namun, hal lain terjadi jika dalam kondisi anoksik terdapat bakteri atau mikroorganisme yang bersifat anerobik. Pada kondisi ekstrim yang diamati di lingkungan anoksik, menunjukkan bahwa proses biologi memainkan peran penting dalam korosi besi dan baja [7]. Dilaporkan bahwa mikroorganisme sangat mempengaruhi reaksi korosi dalam kondisi anoksik, seperti korosi internal pada pipa terkubur [8] atau pipa bawah laut yang mengandung air dan/atau minyak [9]. Metabolisme mikroba memodifikasi kinetika reaksi korosi dan dapat menghasilkan sejumlah

besar reaktan biokimia. Oleh karena itu, jaringan pipa yang membawa minyak atau gas dalam kondisi anoksik dan fasilitas minyak lepas pantai dapat menyediakan lingkungan kaya nutrisi untuk mikroorganisme. Dengan demikian, pembentukan biofilm merupakan kunci terjadinya perubahan kondisi pada permukaan logam yang dapat menyebabkan peningkatan atau penghambatan korosi [6].

Pembentukan biofilm pada logam merupakan hasil dari proses akumulasi dalam suatu ruang dan waktu yang dimulai segera setelah logam direndam dalam lingkungan berair. Lapisan tipis terbentuk akibat pengendapan ion anorganik dan senyawa organik dengan massa molekul relatif tinggi. Lapisan tipis awal ini dapat mengubah muatan elektrostatik dan keterbasahan permukaan logam dan memfasilitasi kolonisasi lebih lanjut oleh bakteri. Dalam waktu singkat, pertumbuhan mikroba dan produksi EPS (*exopolysaccharides polymeric substrate*) menghasilkan pengembangan biofilm [10]. Kolonisasi mikroba pada permukaan logam secara drastis mengubah sifat permukaan logam dan lingkungan sekitarnya. Perubahan tersebut antara lain terjadi pada nilai pH, potensial oksidasi-reduksi, substrat logam dan produk korosinya, serta variabel elektrokimia yang dapat mempengaruhi laju korosi [11]. Perubahan ini mungkin memiliki efek yang berbeda terhadap induksi korosi lokal, perubahan laju korosi hingga penghambatan korosi [12].

Pengetahuan tentang MIC sebagian besar bergantung pada studi kultur murni, ganda, atau campuran yang diinkubasi dengan kupon baja [13]. Beberapa tinjauan literatur sebelumnya telah berfokus pada mekanisme pembentukan MIC [14], interaksi biofilm dan permukaan baja di lingkungan laut [15], strategi mitigasi [16], prediksi dan mitigasi MIC [17], mekanisme inhibisi MIC [18], perlakuan di industri biofilm [19], kontrol dan manajemen MIC di industri minyak dan gas [1]. Dalam kajian singkat ini, kajian menitikberatkan pada kompleksitas MIC, mekanisme MIC dan teknologi pencegahannya di industri minyak dan gas. Setelah ringkasan singkat tentang kompleksitas MIC di industri minyak dan gas, juga dibahas sedikit trend terbaru teknologi pencegahan korosi akibat mikroorganisme diluar industri minyak dan gas.

2. KOROSI YANG DIPENGARUHI MIKROBIOLOGI (MIC)

Mikroorganisme, termasuk bakteri, jamur, archaea, dan mikroalga, dapat mempengaruhi korosi secara langsung atau tidak langsung,

tergantung pada reaksi spesifik mikroorganisme, material dan elektrolit. Mekanisme yang mendasari secara keseluruhan dinamakan dengan istilah MIC yakni korosi yang dipengaruhi mikroorganisme [20], merupakan hasil interaksi dari mikroorganisme, media (komposisi kimia dan parameter fisik, misalnya suhu dan aliran), dan logam. Selanjutnya, disiplin ilmu yang berbeda ini biasanya ditangani oleh spesialis di satu bidang, sehingga menambah kesulitan dalam mempelajari MIC. Ketiga disiplin ilmu tersebut memiliki aspek yang berbeda yang harus dipahami bersama, serta pandangan yang berbeda tentang masalah MIC. Mendefinisikan kontribusi spesifik MIC terhadap korosi lebih rumit karena MIC dan proses korosi lainnya sering terjadi secara bersamaan. Selanjutnya, semua eksperimen korosi non-steril yang dilakukan di lingkungan berair pada suhu di bawah 100 °C dilakukan dengan adanya mikroorganisme. Dengan demikian, pembentukan biofilm dan pengaruhnya terhadap proses korosi dapat diasumsikan tetapi biasanya diabaikan.

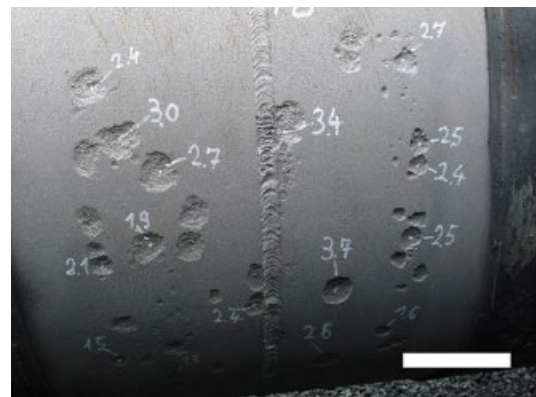
MIC adalah masalah di banyak industri akibat biofilm yang terbentuk pada permukaan logam di lingkungan akutik. Sistem dengan populasi mikroba yang tinggi dan kontrol yang tidak efektif serta kondisi yang mengalami

periode stagnasi atau kondisi aliran dan suhu yang rendah memungkinkan logam rentan akibat mikroorganisme, misalnya pada pembangkit listrik, kilang, fasilitas petrokimia, pabrik baja, pabrik pulp dan kertas, dan infrastruktur maritim [12]. Penelitian kegagalan pada baja karbon AISI 1006 yang disebabkan oleh bakteri pereduksi sulfat (*desulfovibrio piger*) dan bakteri pengoksidasi besi (*acidithiobacillus ferrooxidans*) dengan metode kehilangan berat menunjukkan bahwa kerusakan korosi sumuran akibat MIC lebih merugikan daripada kerusakan akibat korosi seragam [21].

Biokorosi adalah fenomena yang menyebabkan kerusakan material logam atau non logam yang dirangsang oleh mikroorganisme yang berbeda. Gambar 1 dan 2 merupakan kerusakan berupa korosi eksternal akibat adanya MIC pada industri minyak bumi [22] dan gas [23] serta industri petrokimia [24]. MIC dianggap sebagai salah satu tantangan utama dalam industri minyak dan gas sebagai hasil dari proses yang kompleks. MIC menjadi salah satu topik terpenting bagi para insinyur dan ilmuwan di berbagai bidang industri karena masalah ini menyebabkan kerugian ekonomi yang sangat besar pada perusahaan yang seringkali mencapai beberapa miliar dolar AS setiap tahunnya [12].



(a)



(b)



(c)

Gambar 1. (a) Korosi eksternal akibat MIC pada pipa transmisi gas yang terkubur di tanah rawa lokasi kerusakan pada pipa, (b) daerah pengelasan yang terkorosi setelah lapisan aspal dan produk korosi dibersihkan, (c) pembesaran lubang korosi akibat MIC [23]



Gambar 2. Kerusakan akibat SRB pada saluran pipa di : (a) industri petrokimia [24], (b) industri minyak bumi (kanan) [22]

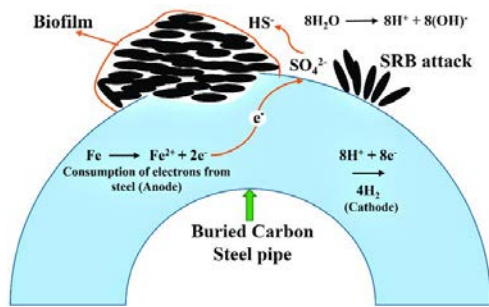
2.1 Mikroorganisme Penyebab MIC

Beberapa jenis mikroorganisme tumbuh dan berkembang dalam sistem injeksi minyak, gas dan air karena terdapat unsur-unsur penting yang dibutuhkan mikroorganisme. Mikroorganisme membutuhkan empat elemen untuk berkembang yaitu sumber karbon, air, donor elektron dan akseptor elektron [20]. Hidrokarbon dan senyawa organik lainnya merupakan sumber makanan yang sangat baik untuk berbagai macam mikroba terutama jenis bakteri, *Archaea* dan *Eucarya* [25]. Dari tiga mikroorganisme yang ada di industri minyak dan gas, bakteri mendapat perhatian paling besar dalam studi MIC [25]. Studi terbaru menunjukkan bahwa bakteri pereduksi sulfat atau SRB (*sulfate reducing bacteria*) adalah kontributor utama MIC dengan menghasilkan hidrogen sulfida (H_2S) [26]. Namun, studi terbaru mengungkapkan bahwa lebih banyak spesies dengan mekanisme berbeda yang kompleks terlibat dalam proses ini seperti metanogen, bakteri penghasil asam atau APB (*acid producing bacteria*), bakteri pengoksidasi sulfur atau SOB (*sulfure oxidizing bacteria*), bakteri pereduksi besi atau IRB (*iron reducing bacteria*) dan bakteri pengoksidasi mangan atau MOB (*mangane oxidizing bacteria*) [16]. SOB, IRB, dan MOB memiliki kemampuan menggunakan logam dalam respirasi sebagai donor atau akseptor elektron. Secara khusus, bakteri APB berpotensi mempengaruhi logam dengan menghasilkan berbagai jenis asam. Di sisi lain, metanogen dan spesies bakteri lain dalam kemampuannya memanfaatkan berbagai jenis hidrokarbon juga dianggap sebagai faktor penting pembentukan MIC di lapangan minyak bumi [26]. Dalam situasi praktis, interaksi sinergis antara komunitas mikroorganisme, konsorsium, dan permukaan logam ini menghasilkan MIC.

Faktanya, interaksi biologis yang kompleks ini menambah kompleksitas penyelidikan, prediksi, dan mitigasi MIC [17]. Jenis bakteri yang berasosiasi dengan logam dalam sistem perpipaan adalah bakteri pereduksi sulfat (SRB) [22], bakteri pereduksi logam (MRB) [27], bakteri penghasil asam (APB) [28], dan bakteri pengoksidasi logam (MOB) [29].

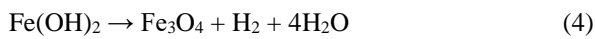
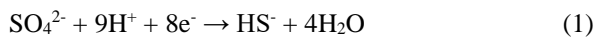
2.1.1 Sulfate Reducing Bacteria

SRB (*sulfate reducing bacteria*) dianggap penting dan utama di banyak ekosistem termasuk sedimen laut, lingkungan ladang minyak, dan hidrotermal laut dalam [30]. SRB mudah ditemukan di fasilitas produksi migas, mulai dari sumur, pipa distribusi, fasilitas pengolahan dan kilang, hingga infrastruktur transportasi dan distribusi [31]. SRB menggunakan ion sulfat (SO_4) sebagai akseptor elektron terminal untuk menghasilkan sulfida (H_2S). Senyawa H_2S inilah sebagai senyawa korosif yang tereduksi ketika kontak dengan logam [32]. Selain itu, SRB juga memiliki kemampuan metabolisme lainnya antara lain dapat mereduksi nitrat dan tiosulfat serta pengambilan elektron langsung dari permukaan logam [33]. SRB dapat memperoleh karbon dan energi dari asam organik dan nutrisi, seperti laktat, asetat dan piruvat [25]. SRB sering dianggap sebagai kontributor utama biokorosi karena kapasitas metabolismenya untuk menghasilkan H_2S [32].



Gambar 3. Skematis peran SRB dalam korosi yang dipengaruhi mikroorganisme [24]

Gambar 3 menunjukkan peran SRB dalam MIC pada pipa terkubur. SRB menggunakan sulfat sebagai akseptor elektron terminal sebagai sumber energi. Reaksi SRB dan produk korosi yang dibentuk sebagai berikut [24]:



Mekanisme korosi oleh SRB juga dapat dijelaskan melalui teori depolarisasi katodik. Teori ini menganggap bahwa hidrogen dari disosiasi air maupun proses korosi dikonsumsi oleh SRB untuk mereduksi sulfat sesuai reaksi-reaksi berikut [14]:

Reaksi disosiasi air:



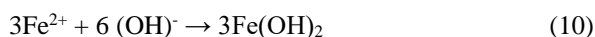
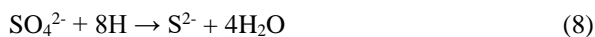
Reaksi di daerah anoda:



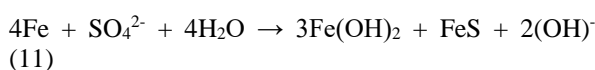
Reaksi di daerah katoda:



Kemudian hidrogen yang dihasilkan baik dari disosiasi air atau proses korosi besi dikonsumsi oleh SRB sesuai reaksi:



Reaksi secara keseluruhan:

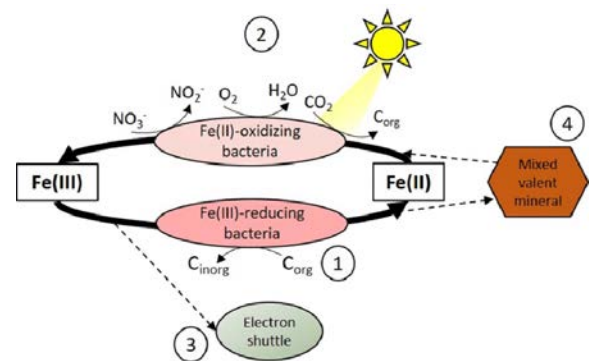


2.1.2 Iron Reducing Bacteria

Strain IRB (*iron reducing bacteria*) mampu mereduksi besi yang tidak larut menjadi besi yang larut [34]. Juga, telah dilaporkan bahwa IRB mampu memetabolisme akseptor elektron

lain yang berbeda termasuk Mn (IV), NO_3^- , NO_2^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3 [35]. IRB sulit dipahami perannya dalam biokorosi karena persyaratan lingkungan yang anaerob dan keragaman metabolisme dari genus IRB yang berbeda. Keterlibatan IRB dalam MIC masih diperdebatkan [36]. *Shewanella* telah dipelajari untuk peran IRB dalam biokorosi. Namun, tidak banyak studi yang telah dilakukan untuk menyelidiki jenis IRB yang dominan dalam komunitas bakteri korosi [35].

Gambar 4 merangkum proses transformasi besi akibat adanya mikroorganisme [37]. Transformasi besi oleh mikroorganisme meliputi (1) reduksi mineral Fe(III) atau Fe(III) kompleks yang terlarut bersamaan dengan oksidasi bahan organik menjadi Fe(II) oleh mikroorganisme, (2) proses oksidasi Fe(II) menjadi Fe(III) oleh mikroorganisme, (3) reduksi Fe(III) oleh molekul pengangkut elektron dan (4) transfer elektron dari reaksi besi [37].



Gambar 4. Proses transformasi besi dipengaruhi oleh mikroorganisme [37]

IRB dikatakan mempercepat korosi dengan tahapan berikut: (1) reduksi senyawa ion besi yang tidak larut menjadi ion besi yang larut sehingga menghilangkan kerak korosi protektif yang terbentuk pada permukaan yang terekspos dan (2) pembentukan sel konsentrasi di antara biofilm [36]. Bakteri pereduksi besi (*Geobacter sp.*) dapat menggunakan ion Fe^{3+} sebagai akseptor elektron dari sumber terlarut maupun dari kristal sehingga dapat menghilangkan senyawa besi protektif pada permukaan logam baja [34].

IRB dapat menghambat proses korosi melalui respirasi aerobiknya dengan menghilangkan oksigen dari sistem. Dilaporkan bahwa laju korosi baja karbon sekitar 4 mpy pada kondisi biotik dengan adanya IRB, jauh lebih rendah dibandingkan dalam kondisi abiotik yaitu sebesar 20 mpy [29]. Selain itu, keberadaan IRB bersama dengan SRB dalam biofilm dapat bermanfaat karena dapat menghancurkan sarang ekologis pereduksi sulfat di dalam biofilm yang terbentuk pada permukaan logam [27].

2.1.3 Acid Producing Bacteria

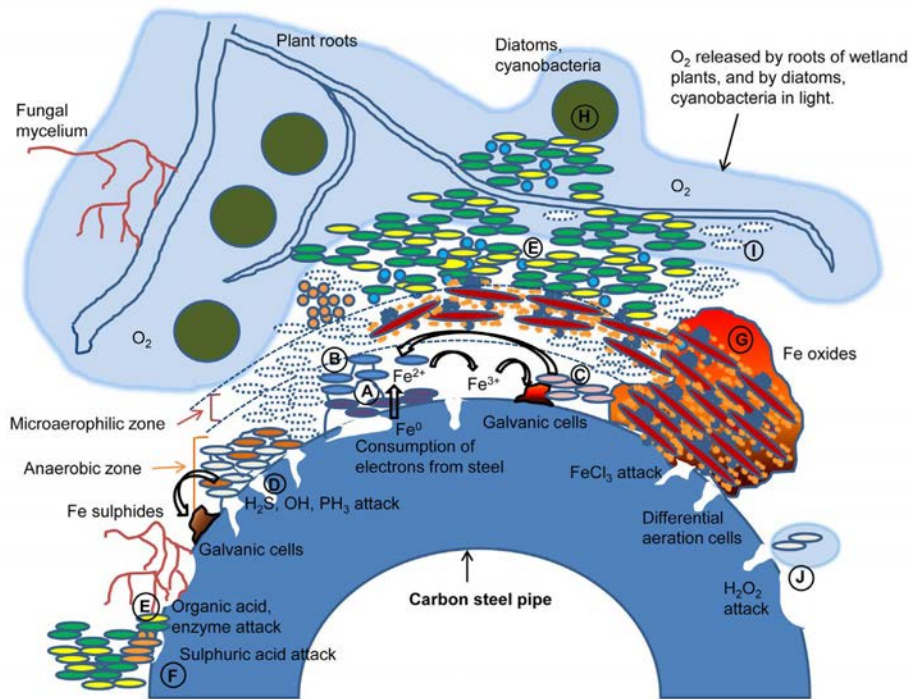
Seperti namanya, strain APB (*acid producing bacteria*) mampu memetabolisme senyawa organik (misalnya, etanol, laktat, hidrokarbon aromatik dan bahkan CO₂) dan menghasilkan asam organik dan anorganik seperti asam asetat. Selain itu, APB juga dapat mempercepat pembentukan lubang sumuran pada logam baja. Telah dilaporkan bahwa terbentuknya biofilm oleh strain *Citrobacter farmeri* pada permukaan baja karbon mempengaruhi proses reaksi anoda dan katoda baja dalam air laut dan mempercepat korosi sumuran [28]. *Clostridium acetitum* menghasilkan asam organik yang telah dilaporkan menyebabkan korosi [14]. Jenis lain seperti *Citrobacter sp.* dapat menghasilkan asam sulfat yang sangat cepat dan korosif serta mampu memberdalam lubang korosi sumuran pada pipa API X70 [38]. Secara umum, asam organik biogenik yang dihasilkan dapat meningkatkan korosi dengan memberikan tambahan reaktan katodik, mengikat ion logam, menghancurkan lapisan film pasif permukaan logam dan menghambat proses pasivasi sehingga mempercepat keterlarutan logam [14].

2.1.4 Metal oxidizing Bacteria

MOB (*metal oxidizing bacteria*) adalah golongan jenis bakteri lain yang sering dilaporkan menyebabkan MIC pada pipa minyak dan gas dan industri lainnya [39]. Peran MOB di MIC telah banyak dilaporkan [29]. Studi elektrokimia mengungkapkan peningkatan nilai OCP (*open circuit potential*), kemiringan kurva Tafel anodik dan laju korosi dengan adanya bakteri *Pseudoxanthomonas sp.* [40] Selain itu, hasil EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) menunjukkan perilaku elektrokimia yang berbeda pada permukaan logam akibat pembentukan biofilm oleh *Pseudoxanthomonas sp.* membuat biofilm pada permukaan logam mengubah bentuk diagram EIS dan menunjukkan perilaku elektrokimia yang berbeda [40], sehingga mempengaruhi laju korosi. MOB adalah mikroaerofilik yang membutuhkan oksigen minimal untuk bertahan hidup. Studi

mengungkapkan bahwa *Bacillus cereus* mampu mendegradasi proton alifatik (jenis atom C dalam spektroskopi yang mempunyai rentang pergeseran kimia 1-83 ppm) dan proton aromatik (jenis atom C dalam spektroskopi yang mempunyai rentang pergeseran kimia 90-165 ppm) dalam diesel dan mampu mengoksidasi besi/mangan menjadi oksida yang mengakibatkan korosi pada baja API 5LX [41].

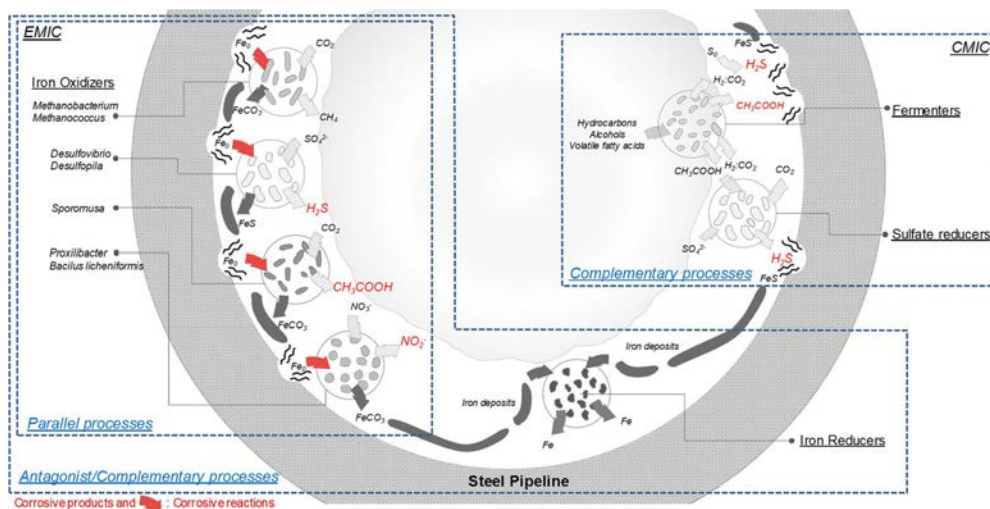
Berbagai jenis mikroorganisme dan metabolismenya mempengaruhi logam dengan banyak cara. Usher dkk., [42] dalam tinjauannya mengilustrasikan secara sederhana beberapa mekanisme mikroorganisme mempengaruhi kerusakan pipa baja yang terkubur. Gambar 5 merupakan mekanisme secara singkat kerusakan pipa baja akibat mikroorganisme (A) metanogen anaerobik dan mikroorganisme pereduksi sulfat yang mengambil elektron secara langsung dari baja menghasilkan Fe²⁺, (B) mikroorganisme anaerob pengoksidasi besi yang memanfaatkan nitrat sebagai akseptor elektron mengoksidasi Fe²⁺ menjadi Fe³⁺ yang mengendap sebagai besi oksida, (C) mikroorganisme anaerobik heterotrofik mereduksi besi oksida (Fe³⁺) yang tidak larut menjadi Fe²⁺, (D) mikroorganisme anaerobik pereduksi sulfat sebagai akseptor elektron yang menghasilkan endapan OH, PH₃, H₂S dan FeS yang dapat mempercepat laju korosi, (E) mikroorganisme anaerobik heterotrofik penghasil asam dan enzim yang menyerang baja, mengkonsumsi oksigen dan membuat gradien oksigen dalam biofilm dengan daerah anoksik bagian bawah, (F) mikroorganisme pengoksidasi sulfur penghasil asam sulfat, (G) mikroorganisme pengoksidasi besi neutrofilik membuat sel aerasi diferensial dan sel galvanik bersama endapan besi oksida, (H) Diatom dan *Cyanobacteria* penghasil oksigen di permukaan tanah, membuat sel aerasi diferensial dan membentuk H₂O₂, (I) mikroorganisme lainnya, dan (J) hidrogen peroksida (H₂O₂) yang dihasilkan mikroorganisme menyerang baja [42]. Secara umum, mekanisme serangan mikroorganisme dapat diringkas sebagai serangan asam, merubah daerah anodik, pembentukan diferensial aerasi atau sel konsentrasi dan depolarisasi katodik serta konsumsi elektron.



Gambar 5. Ilustrasi mekanisme kerusakan akibat berbagai mikroorganisme pada pipa baja yang terkubur [42]

Berbagai jenis mikroorganisme beserta kompleksitasnya juga turut mempengaruhi kerusakan internal pipa di industri minyak dan gas. Gambar 6 adalah model kerusakan pipa akibat biokorosi multispesies mikroorganisme beserta metabolitnya [12]. Terdapat dua mekanisme yang terlibat dalam MIC, yaitu logam dapat diserang secara tidak langsung oleh mikroorganisme melalui produksi metabolit korosif dan logam dapat langsung diserang oleh mikroorganisme tertentu melalui pengambilan elektron secara langsung. Dalam kasus pertama disebut CMIC (*chemical microbiologically*

influence corrosion) atau korosi tipe II seperti besi bereaksi dengan senyawa korosif hidrogen sulfida dari hasil metabolit SRB. Sedangkan mekanisme yang kedua disebut sebagai EMIC (*electrical microbiologically influence corrosion*) atau MIC tipe I. Metabolisme bakteri secara langsung dipicu oleh elektron dari oksidasi besi atau baja melalui transfer elektron langsung dari Fe atau deposit besi sulfida elektrokonduktif ke mikroorganisme [12].



Gambar 6. Komunitas mikroba dan proses yang terlibat dalam biokorosi yang mempengaruhi infrastruktur pipa baja [12]

2.2 Pembentukan Biofilm

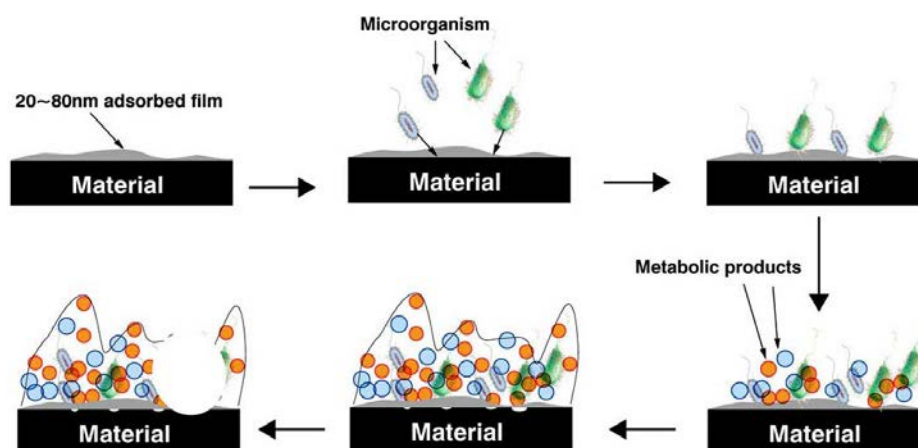
Biofilm mempunyai peran sangat penting dan merupakan awal terjadinya korosi akibat mikroorganismenya. Pembentukan biofilm dimulai sel-sel yang tidak bergerak menempel pada substrat, tumbuh dan berkembang biak dan menghasilkan zat polimer ekstraseluler atau EPS (*extracellular polymeric substance*) yang membentuk biofilm yang kompleks [4]. Pembentukan biofilm dimulai dengan penyerapan makromolekul seperti protein, lipid, polisakarida dan asam humat yang bekerja sebagai kondisioner permukaan material. Makromolekul ini mengubah kimia fisik antarmuka, termasuk hidrofobisitas dan muatan listriknya. Selama tahap ini, karakteristik mikroorganismenya, permukaan, dan media berair memainkan peran penting dalam tingkat transfer bakteri, adhesi dan ukuran biofilm yang dihasilkan. Karakteristik mikroba meliputi muatan permukaan, ukuran sel dan hidrofobisitas. Sifat permukaan meliputi komposisi kimia, kekasaran, inklusi, celah dan oksida. Sifat media berair meliputi jenis aliran sistem dan kekuatan ionik [43].

Selanjutnya pergerakan mikroorganismenya dari daerah *bulk* ke permukaan material. Proses transportasi bakteri dipengaruhi oleh mekanisme kimia [43]. Perlekatan bakteri awal pada logam terbentuk melalui proses adsorpsi reversibel, yang diatur oleh gaya tarik elektrostatik, gaya fisik dan interaksi hidrofobik [44]. Keterikatan awal ini merupakan langkah penting dalam proses pengembangan biofilm. Menempel atau tidaknya sel pengangkut ke permukaan substrat tergantung pada sifat permukaan substrat,

hidrodinamika dan keadaan fisiologis mikroba. Gaya adhesi dipengaruhi oleh sifat fisikokimia substrat dan sifat permukaan sel mikroba. Bakteri yang menempel disebut bakteri sessil dan mempunyai peran penting dalam proses MIC daripada bakteri planktonik [43]. Ketika sel-sel sessile berada di permukaan baja, produk metabolisme sel menginisiasi beberapa reaksi katodik yang mendorong korosi.

Mikroorganismenya yang menempel menghasilkan zat organik perekat lendir yang dikenal sebagai EPS yang memiliki komposisi heterogen meliputi ekso-polisakarida, asam nukleat, protein, glikoprotein, dan fosfolipida [4]. Telah dilaporkan bahwa ekso-polisakarida merupakan komposisi utama yakni sekitar 40-95% dari makromolekul dalam EPS [43]. EPS mendorong proses kolonisasi di permukaan karena memungkinkan bakteri bermuatan negatif seperti SRB untuk menempel pada permukaan logam yang bermuatan positif. Pertumbuhan lebih lanjut dari biofilm tergantung pada laju kolonisasi mikroorganismenya. Pergerakan mikroba ke antarmuka dimediasi oleh (1) difusi gerakan Brown, (2) konveksi aliran sistem dan (3) gerakan motil [44].

Pengembangan biofilm di permukaan adalah proses autokatalitik karena migrasi mikroorganismenya awal meningkatkan ketidakteraturan permukaan dan mendorong pembentukan biofilm padat. Secara singkat, tahapan pembentukan dan perkembangan biofilm yang dipengaruhi oleh mikroorganismenya diilustrasikan dalam Gambar 7 [45].



Gambar 7. Tahapan singkat pembentukan dan perkembangan biofilm [45]

Secara umum, proses pembentukan biofilm terdiri dari 6 tahap yaitu (1) proses adsorpsi ke permukaan material dan pembentukan film, (2) proses migrasi mikroorganismenya (planktonik) ke permukaan material karena tertarik oleh film, (3) penempelan mikroorganismenya pada permukaan

material dan terjadi perubahan dari planktonik menjadi sessil, (4) pertumbuhan mikroorganismenya sessil dan menghasilkan metabolit serta pembentukan biofilm, (5) stabilisasi biofilm dan terbentuknya korosi, (6) stabilitas menurun

seiring lamanya waktu, Sebagian biofilm jatuh dan membuat biofilm heterogen [45].

Banyak penelitian telah menemukan bahwa biofilm heterogen menyebabkan korosi lokal (*pitting corrosion*) karena terjadi sel konsentrasi oksigen [16]. Ketika biofilm heterogen terjadi pada permukaan material, oksigen tidak dapat menyebar keluar dari daerah dengan biofilm padat dan bakteri aerobik di dalam biofilm juga mengkonsumsi oksigen di bawah biofilm. Sehingga oksigen pada daerah ini mengalami penurunan dan akibatnya menjadi daerah anodik dan menyebabkan korosi. Di sisi lain, pada saat bersamaan oksigen pada daerah dengan biofilm kurang padat atau tidak ada biofilm akan lebih tinggi sehingga terjadi perbedaan konsentrasi oksigen dan menjadi daerah katodik [1].

2.3 Metode Investigasi dan Deteksi MIC

Investigasi dan deteksi kerusakan akibat MIC memerlukan kombinasi analisis mikrobiologi, metalurgi, dan kimia. Secara umum, investigasi meliputi (i) identifikasi mikroorganisme penyebab MIC baik dalam media bulk atau terkait dengan produk korosi, (ii) menghubungkan morfologi *pitting* dengan mekanisme MIC, dan (iii) mengidentifikasi komposisi kimia produk korosi yang konsisten dengan organisme penyebab MIC. B.J. Little dkk., [17] dalam kajiannya, mengklasifikasikan metode diagnosa MIC di lapangan ke dalam metode kultur, metode mineralogi dan metode kimia.

Secara historis, identifikasi dan penghitungan mikroba yang berpotensi bermasalah dalam sistem minyak dan gas telah terbukti menjadi tantangan bagi industri [17]. Umumnya keberadaan mikroorganisme atau SRB dinyatakan sebagai indikator kasar untuk MIC. Namun, identifikasi mikroorganisme dari satu lokasi korosi sulit digunakan untuk menentukan hubungan sebab dan akibat. Teknik berbasis kultur hanya mencerminkan hingga 15% dari mikroorganisme yang ada di saluran pipa dan kompleksitas berbagai mikroba sangat diabaikan [17]. Standar industri NACE TM01944 dan ASTM D44125 adalah standard praktik yang umum digunakan untuk monitoring mikroba di lapangan berbasis kultur konvensional. Metode lain untuk diagnosis MIC di lapangan adalah NACE TM0194-2014 (*field monitoring of bacterial growth in oil and gas systems*) [46] dan NACE TM0212-2018 (*detection, testing, and evaluation of microbiologically influenced corrosion on internal surfaces of pipelines*) [47].

Keterbatasan metode berbasis kultur ini telah mengilhami penerapan metode mikrobiologi

molekuler dengan menargetkan RNA, DNA dan protein [48]. Metode mikrobiologi molekuler untuk pemantauan mikroba termasuk FISH (*fluorescence in situ hybridization*), metode mikroskopis berdasarkan pewarnaan asam nukleat DNA oleh agen seperti 4',6-diamidino-2-phenylindole (DAPI) atau SYBR Green. qPCR (*quantitative polymerase chain reaction*) untuk memantau gen tertentu yang diminati. Amplifikasi dan sekuensing gen 16S rRNA untuk mengidentifikasi jenis mikrobiota yang ada dalam sampel lingkungan [49].

Evaluasi morfologi lubang (*pitting corrosion*) adalah cara lain untuk mendeteksi MIC [50]. Ada kecenderungan untuk membuat hubungan antara bentuk lubang dan MIC [51]. Investigasi yang berbeda telah menemukan bahwa pembentukan lubang awal yang disebabkan oleh berbagai jenis bakteri memiliki karakteristik identifikasi tertentu [52]. Qian dkk., [52] dapat mengetahui dengan menggunakan berbagai mode pemindaian mikroskop elektrokimia atau SECM (*scanning electrochemical microscopy*) bahwa adanya biofilm *M. cuprina* yang mengkonsumsi Fe^{2+} dapat mempercepat keterlarutan daerah anodik dan memperparah korosi sumuran. Mereka menyimpulkan bentuk morfologi lubang ini dapat digunakan sebagai indikator MIC. Hasil investigasi korosi pada baja karbon AISI 1006 menggunakan *Acidithiobacillus ferrooxidans* dan *Citrobacter murlinae* walaupun tidak ada perbedaan yang signifikan dalam kehilangan berat, namun hasil SEM (*scanning electron microscope*) menunjukkan permukaan korosi yang kontras yakni terbentuk korosi seragam oleh *At. ferrooxidans* dan korosi sumuran oleh *C. murlinae* [53]. Hal ini menunjukkan teknik morfologi dapat mendeteksi jenis kerusakan akibat kehadiran MIC tertentu.

Sidik jari mineralogi (*mineralogical fingerprints*) memberikan cara alternatif untuk mengidentifikasi deposit mineral hasil korosi mikroba, karena beberapa mineral terbentuk dari metabolisme bakteri. Misalnya, keberadaan SRB dapat dikonfirmasi dengan adanya senyawa Fe_xS_y . Juga senyawa mangan oksida yang berbeda dapat digunakan untuk menunjukkan adanya MOB [52].

Metode mikroskopis dianggap sebagai cara termudah dan tercepat untuk mendeteksi keberadaan mikroorganisme dalam suatu sistem. Mikroskopis adalah metode kualitatif yang tidak dapat mengidentifikasi jenis mikroorganisme tertentu yang ada. Jenis mikroskop yang digunakan untuk mengidentifikasi MIC dalam suatu sistem antara lain *bright field microscope* (mikroskop medan terang), mikroskop epifluoresensi, mikroskop pemindaian laser

confocal, *atomic force* dan *electron microscopy* [54].

Teknik monitoring dan diagnostik in-situ tak merusak dapat dicapai melalui pengukuran elektrokimia dengan coupon probe karena aktivitas mikroba dan pengembangan biofilm mengubah sifat elektrokimia antarmuka. Teknik elektrokimia meliputi metode tanpa sinyal eksternal, metode dengan sinyal eksternal kecil, dan metode dengan sinyal polarisasi besar [55]. Contoh metode tanpa sinyal eksternal adalah OCP *electrochemical noise analysis*, mikrosensor dan kapasitansi untuk mengukur potensial korosi (E_{corr}) dan potensial redoks. Teknik dengan sinyal kecil adalah PR (*polarization resistance*) dan EIS (*electrochemical impedance spectroscopy*) yang memberikan informasi tentang laju korosi dan perilaku kinetik sistem. Contoh metode dengan polarisasi besar meliputi pensiodinamik [56].

Kombinasi metode dan teknik juga sering digunakan dalam menganalisa dan mengidentifikasi keberadaan MIC. Sistem assessment menggunakan metode kupon untuk mengukur laju korosi, mikrobiologi molekuler qPCR dan NGS (*next generation sequencing*) dapat mendeteksi kelompok mikroorganisme bakteri pereduksi sulfat *Desulfovibrio* dalam jumlah besar. Hasilnya telah memberikan gambaran rinci tentang status mikroba dari berbagai sistem dan lebih dapat dipercaya daripada metode MPN (*most probable number*) konvensional [49].

2.4 Mitigasi dan Pencegahan MIC

Industri minyak dan gas menggunakan langkah-langkah yang berbeda untuk mengurangi atau mengontrol MIC di jaringan pipa dan sistem infrastruktur terkait. Biokorosi atau MIC dapat ditangani dengan teknik mekanik, kimia, elektrokimia dan biologi [17].

Banyak cara pengendalian korosi secara mekanis-fisik yang didasarkan pada operasi pembersihan. Dari teknik mekanis-fisik, *pigging* adalah cara paling umum untuk pengendalian MIC. *Pig* adalah perangkat yang berjalan melalui pipa dan melakukan pembersihan dan inspeksi pada saat yang bersamaan [57]. *Pig* dijalankan untuk menghilangkan air yang terkumpul, produk korosi, biofilm, dan kotoran lainnya yang terakumulasi di dalam pipa. Fasilitas peluncur dan penerima khusus harus dirancang sebagai bagian dari sistem perpipaan untuk memungkinkan penggunaan *pig*.

Biosida sangat efektif untuk mereduksi MIC karena mempunyai kemampuan membunuh sebagian besar mikroorganisme yang hidup di dalam pipa pada umumnya. Pemanfaatan biosida

dalam industri perminyakan menyebabkan banyak masalah pencemaran serta biaya yang tidak sedikit karena mahalnya *reagent*. Biosida adalah teknik perawatan kimia yang paling umum digunakan sebagai bagian dari tindakan pengendalian MIC di industri minyak dan gas. Ada dua kelas biosida yaitu pengoksidasi dan non pengoksidasi [16]. Biosida pengoksidasi menembus dan menghancurkan sel bakteri sementara biosida non-pengoksidasi menembus biofilm dan merusak membran sel dan mengubah mekanisme mikroorganisme memperoleh energi. Contoh biosida pengoksidasi adalah klorin, brom, ozon, natrium, dan hidrogen peroksida. Contoh biosida nonpengoksidasi adalah glutaraldehid, formaldehida dan akrolein [58]. Jenis biosida pengoksidasi yang sering digunakan dalam industri minyak dan gas adalah klorin [59], sedangkan untuk nonpengoksidasi adalah glutaraldehid [60].

Perlindungan katodik (CP) dan pelapisan atau *coating* digunakan sebagai bagian dari metode elektrokimia untuk pengendalian MIC. Prinsip dasar CP adalah menerapkan arus ke permukaan yang dilindungi sementara *coating* bertindak sebagai penghalang untuk mencegah pergerakan elektron dan ion dari katoda dan anoda [61]. CP menjadikan permukaan baja bermuatan negatif sehingga menolak bakteri karena muatan permukaan bakteri juga negatif. Sementara *coating* banyak digunakan dalam industri pipa minyak dan gas untuk melindungi dari korosi internal dan eksternal. Sistem *coating* yang digunakan antara lain tar batubara, beton berbasis aspal, pelapisan seng, plastik, fiberglass dan pelapis polimer seperti *fusion bonded epoxy* [17].

Penelitian terbaru telah menyoroti potensi penggunaan jenis mikroorganisme tertentu untuk melawan jenis penyebab MIC. Uji keberhasilan telah dilakukan untuk memanfaatkan bakteri pereduksi nitrat (NRB) untuk mengendalikan SRB di sumur minyak dan sistem perpipaan [62]. Salah satu contoh metode eksklusi bio-kompetitif, memungkinkan untuk mengontrol aktivitas metabolisme beberapa strain SRB (misalnya, *Desulphovibrio desulphurican*) yang diketahui mereduksi nitrat sehingga meminimalkan kontribusi strain SRB terhadap MIC [63]. Beberapa *trend* terbaru studi teknologi pencegahan atau pengendalian MIC selain di industri migas antara lain pendekatan *quorum-sensing* [64], penggunaan rekayasa strain bakteri [16], inhibitor dan atau biosida ramah lingkungan [65], penggunaan *coating* polimer atau polimer yang mengandung antibakteri dan pengembangan material anti MIC [66].

Pendekatan *quorum-sensing* merupakan mekanisme regulasi ekspresi gen-gen atas dasar komunikasi densitas populasi mikroorganisme tertentu dengan menggunakan molekul sinyal [64]. Penghambatan *quorum-sensing* pada bakteri *Desulfovibrio vulgaris* diketahui dapat menghambat ekspresi gen-gen yang bertanggung jawab terhadap pembentukan biofilm dan biokorosi pada baja karbon [67]. Data ini menunjukkan bahwa penggunaan inhibitor *quorum-sensing* berpotensi dalam penanggulangan biokorosi logam oleh bakteri yang aktivitasnya tergantung pada sistem *quorum-sensing*. Selain pendekatan *quorum-sensing*, pencegahan MIC dapat dilakukan dengan penggunaan berbagai enzim atau metabolit yang disekresikan oleh sel sebagai pengganti untuk biosida tradisional. Beberapa organisme dapat mengeluarkan enzim atau metabolit untuk menghambat pertumbuhan pesaing bakteri target [45]. Sekresi ini memiliki toksisitas rendah dan *biodegradable*, sehingga menjadi perhatian banyak pihak dalam beberapa tahun terakhir [68]. Pengendalian biokorosi dengan rekayasa bakteri baru pada skala laboratorium sedangkan tingkat lapangan masih perlu ditingkatkan.

Penggunaan inhibitor atau biosida kimia, meskipun efektif dalam kasus-kasus tertentu, namun sisi lain masalah lingkungan dan biaya menjadi masalah untuk perkembangannya sehingga biosida ramah lingkungan yang efektif untuk jangka panjang perlu dieksplorasi. Banyak para peneliti berlomba mengeksplorasi sumber alam sebagai zat inhibitor anti korosi dan anti mikroorganisme [69]. Pengembangan inhibitor korosi ramah lingkungan pada dasarnya difokuskan pada bahan yang merupakan sumber bahan terbarukan, ketersediaan, tidak beracun, biaya rendah, proses ramah lingkungan dan produk yang dapat diterima lingkungan. Beberapa sumber biosida alami atau organik berasal dari bahan limbah, biosurfaktan, ekstrak herbal, ekstrak tumbuhan dan tanaman [69]. Senyawa antimikroba dari ekstrak tumbuhan antara lain meliputi flavonol, asam fenolik, terpen, tanin [70]. Penelitian dan pengembangan juga meliputi teknik penggunaan biosida secara mandiri maupun dicampur dengan biosida komersial [71]. Pencarian alternatif yang lebih ramah lingkungan dapat dihasilkan dengan memformulasi ulang produk yang ada atau dengan mengidentifikasi bahan kimia baru untuk mengembangkan produk yang lebih aman. Peningkatan jumlah publikasi tentang *green inhibitor* dalam beberapa tahun terakhir menunjukkan bahwa topik ini menjadi fokus

penting dalam menemukan solusi masalah korosi yang lebih baik dan ramah terhadap lingkungan. Selain itu, ketersediaan tumbuhan dan tanaman sebagai sumber zat aktif yang melimpah di alam membuat penggunaan inhibitor atau biosida alam lebih prospektif untuk dikembangkan.

Sementara *coating* yang dirancang khusus untuk perlindungan jangka panjang terhadap MIC dalam aplikasi industri tampaknya terbatas. Pengujian laboratorium yang didasarkan pada kesimpulan yang lebih optimis bersifat singkat, dilakukan di media kaya nutrisi dengan kultur murni dalam wadah tertutup. Keterbatasan aplikasi modifikasi *coating* polimer untuk perlindungan MIC meliputi biaya produk dan aplikasi, kerentanan terhadap degradasi mekanis dan biologis.

3. KESIMPULAN DAN PROSPEK

MIC (*microbiologically influenced corrosion*) mempunyai dampak negatif pada integritas jaringan perpipaan dan peralatan di industri minyak dan gas. MIC menghasilkan berbagai kerusakan yang dapat menyebabkan kegagalan sehingga biaya operasional dan pemeliharaan menjadi tinggi serta produksi terganggu. MIC disebabkan oleh berbagai jenis mikroorganisme seperti SRB, IRB, APB dan MOB yang bereaksi secara bergantian atau spontan dan menghasilkan senyawa korosif melalui reaksi metabolismenya. Berbagai langkah deteksi, mitigasi dan teknologi pencegahan sedang diterapkan di industri untuk mengatasi MIC yang sangat kompleks, namun pengembangan lebih lanjut masih diperlukan. Pengembangan teknologi pencegahan MIC ini dapat mencakup penggunaan biosida organik yang ramah lingkungan untuk menggantikan biosida, pemanfaatan rekayasa strain bakteri dalam pengendalian korosi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Pusdiklat Badan Riset dan Inovasi Nasional (BRIN) yang telah mendanai kegiatan ini melalui program beasiswa Saintek - BRIN Tahun 2021.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] T. L. Skovhus, R. B. Eckert, and E. Rodrigues, "Management and control of microbiologically influenced corrosion (MIC) in the oil and gas industry-Overview and a North Sea case study," *J. Biotechnol.*, vol. 256, pp. 31-45, 2017. Doi: 10.1016/j.jbiotec.2017.07.003.

- [2] J. Ress, G. Monrrabal, A. Díaz, J. Pérez-Pérez, J. M. Bastidas, and D. M. Bastidas, "Microbiologically influenced corrosion of welded AISI 304 stainless steel pipe in well water," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 116, p. 104734, 2020. Doi: 10.1016/j.engfailanal.2020.104734.
- [3] X. Jiang, Q. Zhang, D. Qu, K. Xu, and X. Song, "Corrosion behavior of L360 N and L415 N mild steel in a shale gas gathering environment – Laboratory and on-site studies," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 82, no. July, 2020. Doi: 10.1016/j.jngse.2020.103492.
- [4] J. Wang, G. Li, H. Yin, and T. An, "Bacterial response mechanism during biofilm growth on different metal material substrates: EPS characteristics, oxidative stress and molecular regulatory network analysis," *Environ. Res.*, vol. 185, p. 109451, 2020. Doi: 10.1016/j.envres.2020.109451.
- [5] M. A. Javed, W. C. Neil, G. McAdam, and S. A. Wade, "Effect of sulphate-reducing bacteria on the microbiologically influenced corrosion of ten different metals using constant test conditions," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 125, pp. 73-85, 2017. Doi: 10.1016/j.ibiod.2017.08.011.
- [6] A. M. Giorgi-Pérez, A. M. Arboleda-Ordoñez, W. Villamizar-Suárez, M. Cardeñosa-Mendoza, Mauricio, R. Jaimes-Prada, B. Rincón-Orozco, and M. E Niño-Gómez, "Biofilm formation and its effects on microbiologically influenced corrosion of carbon steel in oilfield injection water via electrochemical techniques and scanning electron microscopy," *Bioelectrochemistry*, vol. 141, 2021. Doi: 10.1016/j.bioelechem.2021.107868.
- [7] P. Rajala, E. Huttunen-Saarivirta, M. Bomberg, and L. Carpén, "Corrosion and biofouling tendency of carbon steel in anoxic groundwater containing sulphate reducing bacteria and methanogenic archaea," *Corros. Sci.*, vol. 159, p. 108148, 2019. Doi: 10.1016/j.corsci.2019.108148.
- [8] Z. Zhou, T. Wu, M. Liu, B. Wang, C. Li, and F. Yin, "Accelerating role of microbial film on soil corrosion of pipeline steel," *Int. J. Press. Vessel. Pip.*, vol. 192, 2020, p. 104395, 2021. Doi: 10.1016/j.ijpvp.2021.104395.
- [9] F. Xie, X. Wang, D. Wang, M. Wu, C. Yu, and D. Sun, "Effect of strain rate and sulfate reducing bacteria on stress corrosion cracking behaviour of X70 pipeline steel in simulated sea mud solution," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 100, no. February, pp. 245-258, 2019. Doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.02.009.
- [10] T. Gu, D. Wang, Y. Lekbach, and D. Xu, "Extracellular electron transfer in microbial biocorrosion," *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 29, pp. 1-7, 2021. Doi: 10.1016/j.coelec.2021.100763.
- [11] M. Wasim, S. Shoaib, N. M. Mubarak, Inamuddin, and A. M. Asiri, "Factors influencing corrosion of metal pipes in soils," *Environ. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 3, pp. 861-879, 2018. Doi: 10.1007/s10311-018-0731-x.
- [12] A. Vigneron, I. M. Head, and N. Tsesmetzis, "Damage to offshore production facilities by corrosive microbial biofilms," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 102, no. 6, pp. 2525-2533, 2018. Doi: 10.1007/s00253-018-8808-9.
- [13] M. J. H. Gayosso, G. Z. Olivares, N. R. Ordaz, C. J. Ramirez, R. G. Esquivel, and A. P. Viveros, "Microbial consortium influence upon steel corrosion rate, using polarisation resistance and electrochemical noise techniques," *Electrochim. Acta*, vol. 49, no. 25, pp. 4295-4301, 2004. Doi: 10.1016/j.electacta.2004.03.038.
- [14] S. N. Victoria, A. Sharma, and R. Manivannan, "Metal corrosion induced by microbial activity - Mechanism and control options," *J. Indian Chem. Soc.*, vol. 98, no. 6, p. 100083, 2021. Doi: 10.1016/j.jics.2021.100083.
- [15] Y. Ma, Y. Zhang, R. Zhang, F. Guan, B. Hou, and J. Duan, "Microbiologically influenced corrosion of marine steels within the interaction between steel and biofilms: a brief view," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 104, no. 2, pp. 515-525, 2020. Doi: 10.1007/s00253-019-10184-8.
- [16] R. Jia, T. Unsal, D. Xu, Y. Lekbach, and T. Gu, "Microbiologically influenced corrosion and current mitigation strategies: A state of the art review," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 137, pp. 42-58, 2019. Doi: 10.1016/j.ibiod.2018.11.007.
- [17] B. J. Little, D.J. Blackwood, J. Hinks, F.M. Lauro, E. Marsili, A. Okamoto, S.A. Rice, S.A. Wade, and H.-C. Flemming, "Microbially influenced corrosion-Any progress?," *Corros. Sci.*, vol. 170, p. 108641, 2020. Doi: 10.1016/j.corsci.2020.108641.

- [18] Y. Lou, C. Weiwei, C. Tianyu, W. Jinke, Q. Hongchang, M. Lingwei, H. Xiangping, and Z. Dawei, "Microbiologically influenced corrosion inhibition mechanisms in corrosion protection: A review," *Bioelectrochemistry*, vol. 141, p. 107883, 2021. Doi: 10.1016/j.bioelechem.2021.107883.
- [19] D. Xu, R. Jia, Y. Li, and T. Gu, "Advances in the treatment of problematic industrial biofilms," *World J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 33, no. 5, 2017. Doi: 10.1007/s11274-016-2203-4.
- [20] J. Telegdi, A. Shaban, and L. Trif, "Microbiologically influenced corrosion (MIC)," in *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*, Woodhead Publishing Series in Energy, pp. 191-214, 2017.
- [21] W. A. Hartomo, I. N. Rizki, B. Widyanto, and S. K. Chaerun, "Microbiologically influenced corrosion (MIC) of AISI 1006 carbon steel by Acidithiobacillus ferrooxidans and desulfovibrio piger," in *The Third International Conference on Mathematics and Natural Sciences (ICMNS)*, pp. 895-905, 2010.
- [22] K. F. Al-Sultani, Z. T. Khulief, and A. A. Hasan, "Characterization of microbiological influence corrosion for API 5L X46 pipeline by sulphate-reducing bacteria (SRB)," *Mater. Today Proc.*, vol. 42, pp. 2169-2176, 2021. Doi: 10.1016/j.matpr.2020.12.301.
- [23] D. Enning and J. Garrelfs, "Corrosion of iron by sulfate-reducing bacteria: New views of an old problem," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 80, no. 4, pp. 1226-1236, 2014. Doi: 10.1128/AEM.02848-13.
- [24] M. K. Khouzani, A. Bahrami, A. Hosseini-Abari, M. Khandouzi, and P. Taheri, "Microbiologically influenced corrosion of a pipeline in a petrochemical plant," *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 4, pp. 1-14, 2019. Doi: 10.3390/met9040459.
- [25] A. M. El-Shamy, "A review on: Biocidal activity of some chemical structures and their role in mitigation of microbial corrosion," *Egypt. J. Chem.*, vol. 63, no. 12, pp. 5251-5267, 2020. Doi: 10.21608/ejchem.2020.32160.2683.
- [26] C. A. Loto, "Microbiological corrosion: mechanism, control and impact-a review," *Int. J. Adv. Manuf. Technol.*, vol. 92, no. 9-12, pp. 4241-4252, 2017. Doi: 10.1007/s00170-017-0494-8.
- [27] H. Liu, C. Fu, T. Gu, G. Zhang, Y. Lv, H. Wang, and H. Liu, "Corrosion behavior of carbon steel in the presence of sulfate reducing bacteria and iron oxidizing bacteria cultured in oilfield produced water," *Corros. Sci.*, vol. 100, pp. 484-495, 2015. Doi: 10.1016/j.corsci.2015.08.023.
- [28] F. Tian, X. He, X. Bai, and C. Yuan, "Electrochemical corrosion behaviors and mechanism of carbon steel in the presence of acid-producing bacterium citrobacter farmeri in artificial seawater," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 147, no. January 2019, p. 104872, 2020. Doi: 10.1016/j.ibiod.2019.104872.
- [29] H. Liu, T. Gu, M. Asif, G. Zhang, and H. Liu, "The corrosion behavior and mechanism of carbon steel induced by extracellular polymeric substances of iron-oxidizing bacteria," *Corros. Sci.*, vol. 114, pp. 102-111, 2017. Doi: 10.1016/j.corsci.2016.10.025.
- [30] D. Zak, M. Hupfer, A. Cabezas, G. Jurasinski, J. Audet, A. Kleeberg, R. McInnes, S. M. Kristiansen, R. J. Petersen, H. Liu, and T. Goldhammer, "Sulphate in freshwater ecosystems: A review of sources, biogeochemical cycles, ecotoxicological effects and bioremediation," *Earth-Science Rev.*, vol. 212, 2021. Doi: 10.1016/j.earscirev.2020.103446.
- [31] X. X. Li, J. F. Liu, F. Yao, W. L. Wu, S. Z. Yang, S. M. Mbadinga, J. D. Gu, and B. Z. Mu, "Dominance of desulfotignum in sulfate-reducing community in high sulfate production-water of high temperature and corrosive petroleum reservoirs," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 114, pp. 45-56, 2016. Doi: 10.1016/j.ibiod.2016.05.018.
- [32] M. Wasim and M. B. Djukic, "Long-term external microbiologically influenced corrosion of buried cast iron pipes in the presence of sulfate-reducing bacteria (SRB)," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 115, no. March, p. 104657, 2020. Doi: 10.1016/j.engfailanal.2020.104657.
- [33] Q. Bao, D. Zhang, D. Lv, and P. Wang, "Effects of two main metabolites of sulphate-reducing bacteria on the corrosion of Q235 steels in 3.5wt.% NaCl media," *Corros. Sci.*, vol. 65, pp. 405-413, 2012. Doi: 10.1016/j.corsci.2012.08.044.
- [34] J. Starosvetsky, R. Kamari, Y. Farber, D. Bilanović, and R. Armon, "Rust dissolution and removal by iron-reducing bacteria: A

- potential rehabilitation of rusted equipment,” *Corros. Sci.*, vol. 102, pp. 446-454, 2016. Doi: 10.1016/j.corsci.2015.10.037.
- [35] N. Wurzler, J. D. Schutter, R. Wagner, M. Dimper, D. Lützenkirchen-Hecht, and O. Ozcan, “Trained to corrode: Cultivation in the presence of Fe(III) increases the electrochemical activity of iron reducing bacteria – An in situ electrochemical XANES study,” *Electrochem. commun.*, vol. 112, no. January, p. 106673, 2020. Doi: 10.1016/j.elecom.2020.106673.
- [36] L. K. Herrera and H. A. Videla, “Role of iron-reducing bacteria in corrosion and protection of carbon steel,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 63, no. 7, pp. 891-895, 2009. Doi: 10.1016/j.ibiod.2009.06.003.
- [37] A. Kappler and C. Bryce, “Cryptic biogeochemical cycles: unravelling hidden redox reactions,” *Environ. Microbiol.*, vol. 19, no. 3, pp. 842-846, 2017. Doi: 10.1111/1462-2920.13687.
- [38] Z. Shahryari, K. Gheisari, and H. Motamedi, “Effect of sulfate reducing *Citrobacter* sp. strain on the corrosion behavior of API X70 microalloyed pipeline steel,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 236, no. July, p. 121799, 2019. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121799.
- [39] B. J. Little, J. Hinks, and D. J. Blackwood, “Microbially influenced corrosion: Towards an interdisciplinary perspective on mechanisms,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 154, no. August, p. 105062, 2020. Doi: 10.1016/j.ibiod.2020.105062.
- [40] H. Ashassi-Sorkhabi, M. Moradi-Haghighi, and G. Zarrini, “The effect of *Pseudoxanthomonas* sp. as manganese oxidizing bacterium on the corrosion behavior of carbon steel,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 32, no. 2, pp. 303-309, 2012. Doi: 10.1016/j.msec.2011.10.033.
- [41] A. Rajasekar, T. Ganesh Babu, S. Karutha Pandian, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, and A. Rajendran, “Biodegradation and corrosion behavior of manganese oxidizer *Bacillus cereus* ACE4 in diesel transporting pipeline,” *Corros. Sci.*, vol. 49, no. 6, pp. 2694-2710, 2007. Doi: 10.1016/j.corsci.2006.12.004.
- [42] K. M. Usher, A. H. Kaksonen, I. Cole, and D. Marney, “Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 93, pp. 84-106, 2014. Doi: 10.1016/j.ibiod.2014.05.007.
- [43] V. Carniello, B. W. Peterson, H. C. van der Mei, and H. J. Busscher, “Physico-chemistry from initial bacterial adhesion to surface-programmed biofilm growth,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 261, pp. 1-14, 2018. Doi: 10.1016/j.cis.2018.10.005.
- [44] M. Krsmanovic, D. Biswas, H. Ali, A. Kumar, R. Ghosh, and A. K. Dickerson, “Hydrodynamics and surface properties influence biofilm proliferation,” *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, 2021. Doi: 10.1016/j.cis.2020.102336.
- [45] . Li and C. Ning, “Latest research progress of marine microbiological corrosion and bio-fouling, and new approaches of marine anti-corrosion and anti-fouling,” *Bioact. Mater.*, vol. 4, no. January 2019, pp. 189–195, 2019. Doi: 10.1016/j.bioactmat.2019.04.003.
- [46] NACE International, *Standard Test Method TM0194: Field Monitoring of Bacterial Growth in Oilfield Systems*, 2014th ed. Texas: NACE International, 2014.
- [47] NACE International, *Standard Test Method TM0212: Detection , Testing , and Evaluation of Microbiologically Influenced Corrosion on Internal Surfaces of Pipelines*, vol. TM0212, no. 21260. Texas: NACE International, 2018.
- [48] S. P. Kotu, M. S. Mannan, and A. Jayaraman, “Emerging molecular techniques for studying microbial community composition and function in microbiologically influenced corrosion,” *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 144, p. 104722, 2019. Doi: 10.1016/j.ibiod.2019.104722.
- [49] B. Senthilmurugan, J. S. Radhakrishnan, M. Poulsen, L. Tang, and S. AlSaber, “Assessment of microbiologically influenced corrosion in oilfield water handling systems using molecular microbiology methods,” *Upstream Oil Gas Technol.*, vol. 7, p. 100041, 2021. Doi: 10.1016/j.upstre.2021.100041.
- [50] Y. Li, S. Feng, H. Liu, X. Tian, Y. Xia, M. Li, K. Xu, H. Yu, Q. Liu, and C. Chen, “Bacterial distribution in SRB biofilm affects MIC pitting of carbon steel studied using FIB-SEM,” *Corros. Sci.*, vol. 167, 2020. Doi: 10.1016/j.corsci.2020.108512.
- [51] X. Wang and R. E. Melchers, “Long-term under-deposit pitting corrosion of carbon steel pipes,” *Ocean Eng.*, vol. 133, no. February, pp. 231-243, 2017. Doi: 10.1016/j.oceaneng.2017.02.010.

- [52] H. C. Qian, W.W. Chang, T.Y. Cui, Z. Li, D.W. Guo, C.T. Kwok, L.M. Tam, and D. W. Zhang, "Multi-mode scanning electrochemical microscopic study of microbiologically influenced corrosion mechanism of 304 stainless steel by thermoacidophilic archaea," *Corros. Sci.*, vol. 191, 2021. Doi: 10.1016/j.corsci.2021.109751.
- [53] B. Widyanto, S. K. Chaerun, W. A. Hartomo, and I. N. Rizki, "Biocorrosion behavior of AISI 1006 carbon steel protected by biofilm of bacillus subtilis by an iron-oxidizing bacterium and a sulfate-reducing bacterium," *J. Bio-Tribo-Corrosion*, vol. 6, no. 6, pp. 1-9, 2020. Doi: 10.1007/s40735-019-0301-1.
- [54] C. Cardell and I. Guerra, "An overview of emerging hyphenated SEM-EDX and Raman spectroscopy systems: Applications in life, environmental and materials sciences," *TrAC - Trends Anal. Chem.*, vol. 77, pp. 156-166, 2016. Doi: 10.1016/j.trac.2015.12.001.
- [55] R. Jia, D. Yang, H. Bin Abd Rahman, and T. Gu, "Laboratory testing of enhanced biocide mitigation of an oilfield biofilm and its microbiologically influenced corrosion of carbon steel in the presence of oilfield chemicals," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 125, pp. 116-124, 2017. Doi: 10.1016/j.ibiod.2017.09.006.
- [56] T. Unsal, R. Jia, S. Kumseranee, S. Punpruk, and T. Gu, "Laboratory investigation of microbiologically influenced corrosion of carbon steel in hydrotest using enriched artificial seawater inoculated with an oilfield biofilm consortium," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 100, no. September 2018, pp. 544-555, 2019. Doi: 10.1016/j.engfailanal.2019.02.053.
- [57] C. Cote, O. Rosas, M. Szt Tyler, J. Doma, I. Beech, and R. Basseguy, "Corrosion of low carbon steel by microorganisms from the 'pigging' operation debris in water injection pipelines," *Bioelectrochemistry*, vol. 97, pp. 97-109, 2014. Doi: 10.1016/j.bioelechem.2013.11.001.
- [58] A. H. Alamri, "Localized corrosion and mitigation approach of steel materials used in oil and gas pipelines - An overview," *Eng. Fail. Anal.*, vol. 116, p. 104735, 2020. Doi: 10.1016/j.engfailanal.2020.104735.
- [59] C. C. Okoro, "The biocidal efficacy of chlorine dioxide (ClO₂) in the control of oil field reservoir souring and bio-corrosion in the oil and gas industries," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 170-177, 2015. Doi: 10.1080/10916466.2014.908913.
- [60] B. Akyon, D. Lipus, and K. Bibby, "Glutaraldehyde inhibits biological treatment of organic additives in hydraulic fracturing produced water," *Sci. Total Environ.*, vol. 666, pp. 1161-1168, 2019. Doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.02.056.
- [61] M. Lv and M. Du, "A review: microbiologically influenced corrosion and the effect of cathodic polarization on typical bacteria," *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.*, vol. 17, no. 3, pp. 431-446, 2018. Doi: 10.1007/s11157-018-9473-2.
- [62] Kamarisima, K. Miyanaga, and Y. Tanji, "The utilization of aromatic hydrocarbon by nitrate- and sulfate-reducing bacteria in single and multiple nitrate injection for souring control," *Biochem. Eng. J.*, vol. 143, no. July 2018, pp. 75-80, 2019. Doi: 10.1016/j.bej.2018.12.006.
- [63] A. Halim, E. Watkin, and R. Gubner, "Short term corrosion monitoring of carbon steel by bio-competitive exclusion of thermophilic sulphate reducing bacteria and nitrate reducing bacteria," *Electrochim. Acta*, vol. 77, pp. 348-362, 2012. Doi: 10.1016/j.electacta.2012.06.040.
- [64] A. Muras, A. Parga, C. Mayer, and A. Otero, "Use of quorum sensing inhibition strategies to control microfouling," *Mar. Drugs*, vol. 19, no. 2, 2021. Doi: 10.3390/md19020074.
- [65] M. Z. M. Salem, M. El-Hefny, H. M. Ali, A. Abdel-Megeed, A. A. A. El-Settawy, M. Bohm, M. M.A. Mansour, and A. Z.M. Salem, "Plants-derived bioactives: Novel utilization as antimicrobial, antioxidant and phyto-reducing agents for the biosynthesis of metallic nanoparticles," *Microb. Pathog.*, vol. 158, no. July, pp. 18-25, 2021. Doi: 10.1016/j.micpath.2021.105107.
- [66] P. A. Rasheed, K. A. Jabbar, H. R. Mackey, and K. A. Mahmoud, "Recent advancements of nanomaterials as coatings and biocides for the inhibition of sulfate reducing bacteria induced corrosion," *Curr. Opin. Chem. Eng.*, vol. 25, pp. 35-42, 2019. Doi: 10.1016/j.coche.2019.06.003.
- [67] G. Scarascia, R. Lehmann, L. L. Machuca, C. Morris, K. Y. Cheng, A. Kaksonen, and P. Y. Hong, "Effect of quorum sensing on the ability of *Desulfovibrio vulgaris* to form biofilms and to biocorrode carbon steel in saline conditions," *Appl. Environ.*

Microbiol., vol. 86, no. 1, pp. 1-14, 2020.
Doi: 10.1128/AEM.01664-19.

- [68] K. Ueda and D. Uemura, "Bioactive marine metabolites from Okinawan waters," *Stud. Nat. Prod. Chem.*, vol. 35, no. C, pp. 57-100, 2008. Doi: 10.1016/S1572-5995(08)80004-X.
- [69] W. S. Md Zain, N. I. Hairul Salleh, and A. Abdullah, "Natural biocides for mitigation of sulphate reducing bacteria," *Int. J. Corros.*, vol. 2018, pp. 1-7, 2018. Doi: 10.1155/2018/3567569.
- [70] Y. Lekbach, D. Xu, S. E. Abed, Y. Dong, D. Liu, M. S. Khan, S. I. Koraichi, and K. Yang, "Mitigation of microbiologically influenced corrosion of 304L stainless steel in the presence of *Pseudomonas aeruginosa* by *Cistus ladanifer* leaves extract," *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 133, pp. 159-169, 2018. Doi: 10.1016/j.ibiod.2018.07.003.
- [71] M. Sharma, H. Liu, S. Chen, F. Cheng, G. Voordouw, and L. Gieg, "Effect of selected biocides on microbiologically influenced corrosion caused by *Desulfovibrio ferrophilus* IS5," *Sci. Rep.*, vol. 8, no. 1, pp. 1-12, 2018. Doi: 10.1038/s41598-018-34789-7.

INDEKS PENULIS

A

Ahmad Royani, 135
Azwar Manaf, 135

D

Dewa Nyoman Adnyana, 92

H

Heddy Julistiono, 135
Hiroyuki Miyamoto, 109
Hubby Izzuddin, 103

I

Imam Santoso, 119

M

Muhammad Hanafi, 135
Muhammad Rifai, 109
Mujamilah, 109

R

Resetiana Dwi Desiati, 103

S

Safira Fitri, 119
Shigenari Hayashi, 103

Z

Zulfiadi Zulhan, 119

INDEKS KATA

B

biofilm, 135
biokorosi, 135

C

corrosion, 109

E

effect of molybdenum, 103

F

fatigue failure, 92

H

HAZ (heat-affected zone)/fusion boundary, 92
high temperature oxidation, 103

L

longitudinal welded elbow, 92

M

mikroorganisme, 135
minyak dan gas, 135
mitigasi, 135

N

Ni20Cr alloy, 103

P

pasir besi, 119
pembuatan besi, 119
precipitation, 109

R

reduksi langsung, 119

S

SPD process, 109
stress concentration, 92

W

weld defect due to imperfect shape, 92

Z

ZK60, 109