

## BAB III

### METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 BAHAN DAN ALAT

Bahan-bahan dasar yang dipergunakan dalam penelitian ini adalah serbuk magnesium yang diproduksi oleh Aremco dengan kemurnian 99,8 % dan ukuran partikel -270 mesh, serbuk nikel produksi Merk, kemurnian 99,5 %, ukuran partikel < 10  $\mu\text{m}$  dan serbuk kobalt produksi MHO dengan kemurnian 99,88 %, ukuran partikel -400 mesh yang ditimbang dengan perbandingan stoikiometri sehingga membentuk formula  $\text{Mg}_3\text{CoNi}_2$ . Untuk pemaduan mekanik basah, setelah ditimbang ditambahkan toluene produksi Merk dengan kemurnian 99,9 % untuk menghindari oksidasi magnesium ketika *dimilling*. Selain itu untuk menghindari oksigen ketika proses penimbangan dilakukan di dalam glove box yang berisi gas Argon dengan kemurnian 99,99 %.

Sedangkan alat yang dipergunakan dalam penelitian ini terdiri dari alat timbang untuk menimbang sampel sebelum *dimilling*, vial sebagai wadah ketika *milling* yang terbuat dari *stainless steel* dengan diameter 5,1 cm dan tinggi 7,6 cm, bola padat terbuat dari *stainless steel* berdiameter 11 mm untuk *milling*, *glove box* sebagai tempat penimbangan sampel dan tempat pengambilan sampel untuk karakterisasi selanjutnya agar terhindar dari oksidasi. Sebagai alat *milling* digunakan konvensional *milling* dan *High Energy Milling* tipe SPEX 8000. Untuk karakterisasi struktur kristal digunakan XRD Philips tipe PW 1710, dan untuk pengamatan morfologi dan ukuran partikel dipergunakan SEM serta *Small Angle Neutron Scattering* (SANS) SMARTer. Analisa termal dilakukan dengan menggunakan DTA dan untuk pengujian kemampuan penyerapan hidrogen dilakukan dengan menggunakan peralatan hidriding tipe Sievert

### 3.2 DIAGRAM ALIR PENELITIAN

Penelitian disertasi ini dilakukan dalam 2 tahap, yaitu tahap pembuatan sampel dan tahap pengujian *performance* penyerapan hidrogen sampel.

Tahapan penelitian meliputi:

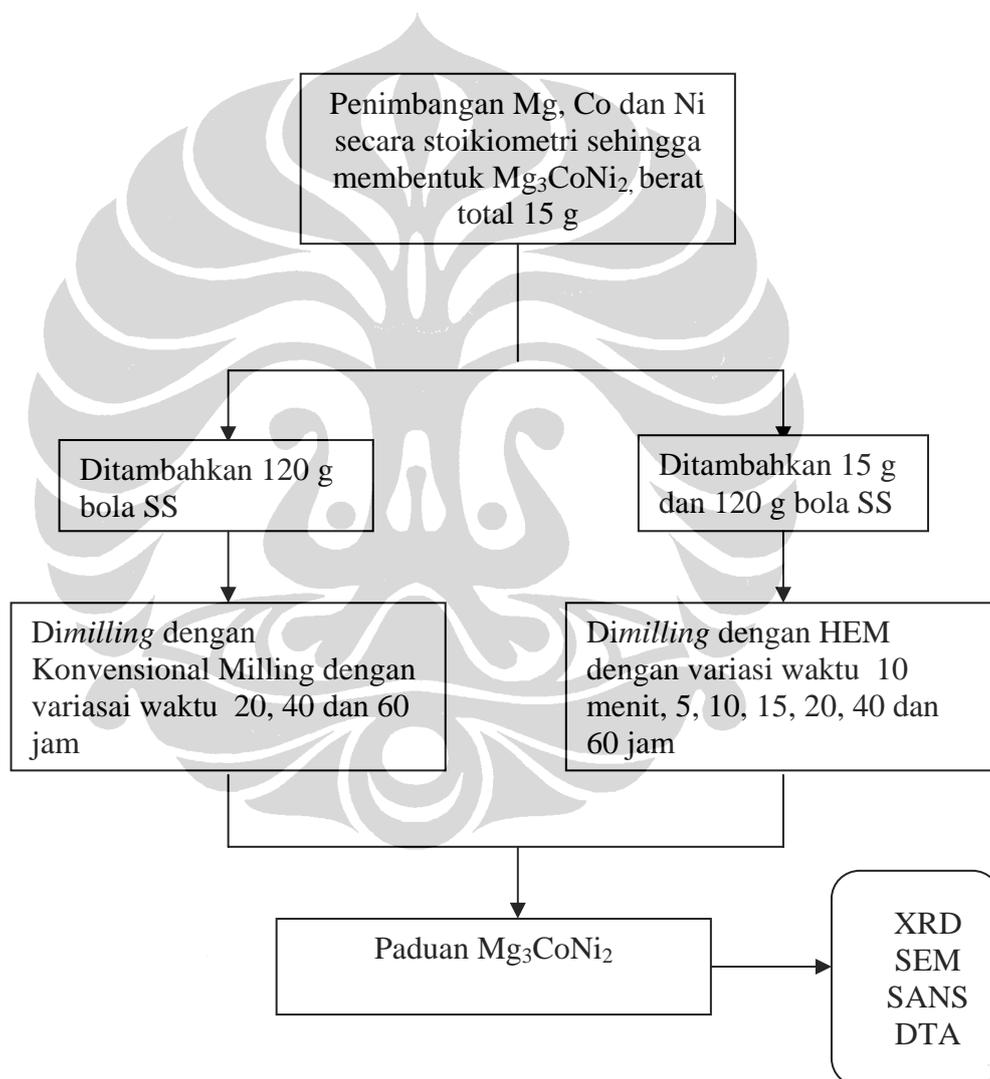
1. Tahap pembuatan sampel. Tahapan ini akan menentukan paduan yang terbentuk dan ukuran partikel sampel. Metode pembuatan sampel dilakukan dengan 2 cara, yaitu metode pemaduan mekanik kering dan metode pemaduan mekanik basah. Pada pembuatan sampel ini dilakukan dengan memvariasikan waktu *milling*.
2. Pengujian *performance* penyerapan hidrogen dilakukan untuk mengetahui kapasitas penyerapan hidrogen yang dapat diserap dan kecepatan reaksi penyerapan hidrogen sampel dengan memvariasikan temperatur reaksi hidriding.

#### 3.2.1 Alir Pembuatan Paduan dengan Metode Pemaduan Mekanik Kering

Pemaduan mekanik kering dilakukan dengan menggunakan 2 alat *milling*, yaitu konvensional *milling* dan *High Energy Milling* (HEM). Kelebihan konvensional *milling* adalah proses *milling* dapat dilakukan secara terus menerus dan kecepatan putar dapat diset sesuai keinginan. Sedangkan kelebihan HEM adalah energinya yang lebih besar daripada konvensional *milling*. Selain HEM memiliki kelebihan, HEM juga memiliki kelemahan, yaitu waktu *milling* tidak dapat dilakukan secara kontinyu, maksimal hanya dapat dilakukan selama 90 menit dan diperlukan jeda waktu untuk menghilangkan panas yang ditimbulkan akibat *milling* sebelum *milling* berikutnya dilakukan.

Pemaduan mekanik dengan menggunakan HEM dilakukan dengan menggunakan 2 macam rasio berat bola terhadap sampel, yaitu 1:1 dan 8:1. Tujuan variasi rasio berat bola terhadap sampel ini untuk mengetahui pengaruhnya terhadap proses pembuatan paduan.

Proses penimbangan sebelum *dimilling* dilakukan di dalam glove box yang berisi gas argon dengan kemurnian tinggi untuk menghindari masuknya oksigen ke dalam vial. Demikian juga ketika pengadukan sampel karena mengalami pengerasan setelah *dimilling* beberapa waktu, terutama di awal waktu *milling*, setiap 1~ 3 jam sekali. Kemudian bola SS seberat 120g atau 15g dimasukkan ke dalam vial, untuk selanjutnya *dimilling* dengan variasi waktu 5, 10, 15, 20 dan 40 jam untuk rasio B/S=1 dan 20, 40, 60 jam untuk rasio B/S=8. Diagram alir proses pemaduan mekanik kering ditunjukkan Gambar 3.1.

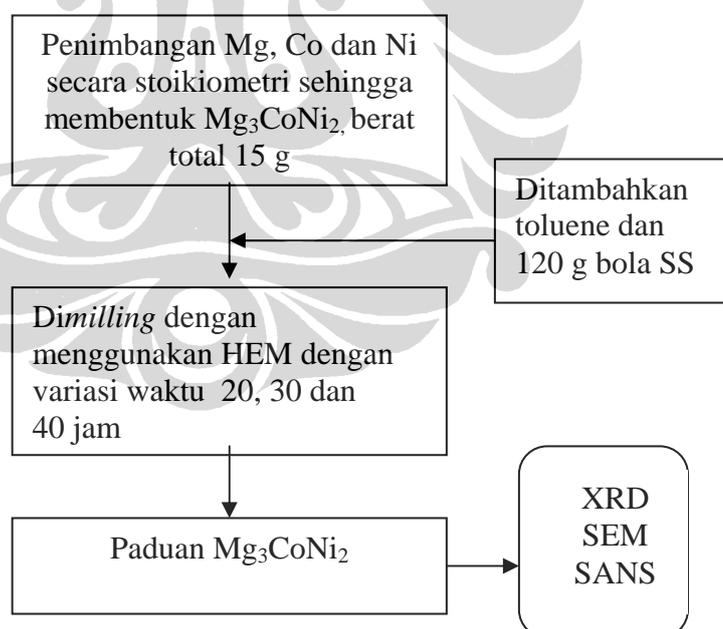


Gambar 3.1. Diagram alir pembuatan paduan  $Mg_3CoNi_2$  dengan metode pemaduan kering

### 3.2.2 Alir Pembuatan Paduan dengan Metode Pemaduan Mekanik Basah

Pemaduan mekanik basah dilakukan untuk menghindari masuknya oksigen ke dalam sampel sehingga terbentuk oksida logam. Selain itu, pada proses pemaduan mekanik basah ini tidak terjadi pengerasan pada sampel. Kelemahannya adalah bahan pelumasan dapat berreaksi dengan bahan-bahan, oleh karena itu diperlukan bahan pelumasan yang tidak berreaksi dengan bahan sampel. Dalam penelitian ini bahan pelumasan yang digunakan adalah toluen dengan kemurnian tinggi.

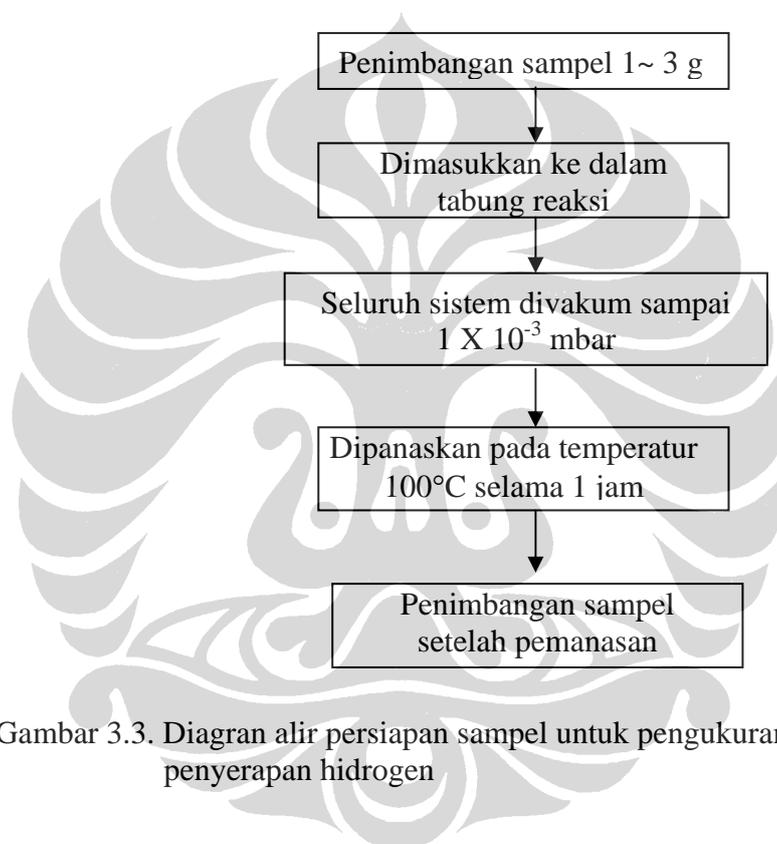
Walaupun menggunakan toluene untuk menghindari oksidasi, proses penimbangan bahan-bahan sebelum *dimilling* tetap dilakukan di dalam glove box yang telah terisi gas argon kemurnian tinggi. Proses pemaduan mekanik basah ini sama dengan proses pemaduan mekanik kering tetapi sebelum *dimilling* ditambahkan toluene ke dalam vial yang telah berisi bahan-bahan dasar. Diagram alir proses pemaduan mekanik basah ditunjukkan Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Diagram alir pembuatan paduan  $Mg_3CoNi_2$  dengan metode pemaduan basah

### 3.2.3 Alir Persiapan Pengujian *Performance* Penyerapan Hidrogen

Sebelum sampel dihidriding dilakukan pemanasan terlebih dahulu. Tujuan pemanasan ini adalah menghilangkan kandungan air dan toluen di dalam sampel. Oleh karena itu pemanasan hanya dilakukan pada temperatur 100°C selama 1 jam sambil tabung reaksi divakum untuk membuang gas-gas yang dihasilkan selama proses pemanasan. Diagram alir persiapan pengujian *performance* penyerapan hidrogen ditunjukkan Gambar 3.3.

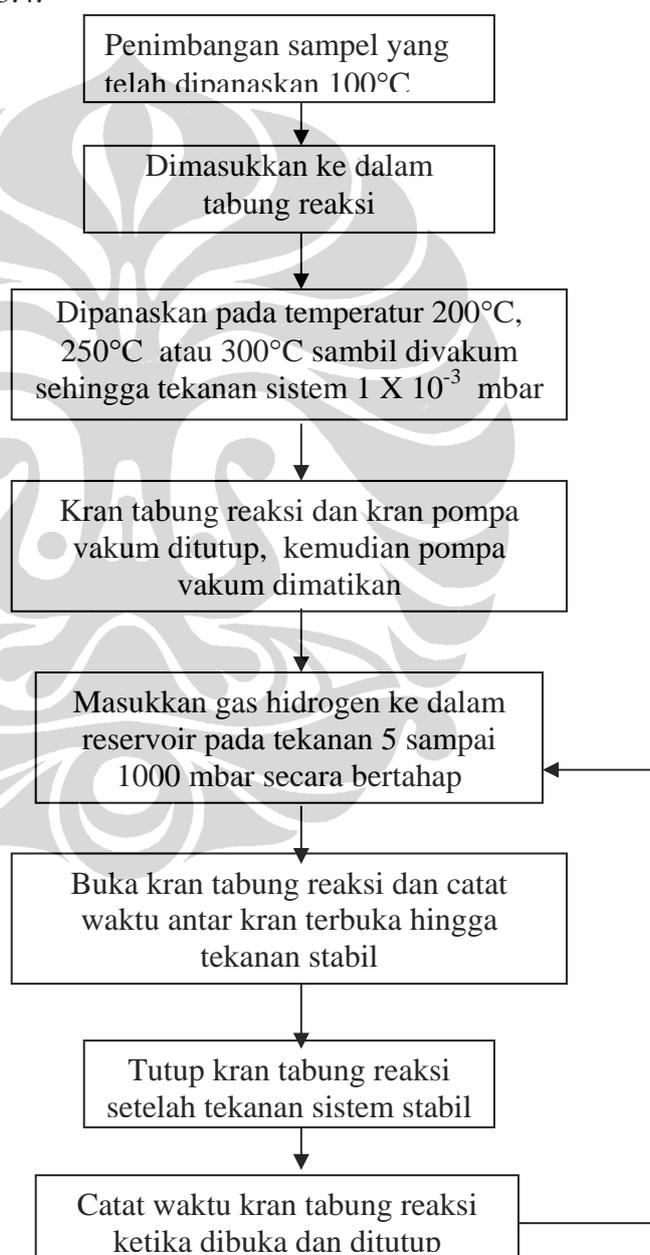


Gambar 3.3. Diagram alir persiapan sampel untuk pengukuran kemampuan penyerapan hidrogen

### 3.2.4 Alir Pengujian *Performance* Penyerapan Hidrogen

Pengujian *performance* sampel dilakukan untuk mengetahui kemampuan bahan dalam menyerap hidrogen dan kecepatan penyerapannya. Pengukuran kapasitas dan kecepatan penyerapan dilakukan pada tekanan di bawah 1 atmosfer secara bertahap. Setelah sampel dimasukkan ke dalam tabung reaksi seluruh sistem divakum hingga mencapai  $1 \times 10^{-3}$  mbar. Kemudian sampel dipanaskan pada 200°C, 250°C atau 300°C sesuai dengan temperatur yang diinginkan.

Setelah tempertur dan vakum tujuan tercapai, hidrogen mula-mula dimasukkan ke dalam reservoir pada tekanan  $\pm 5$  mbar setelah tekanan stabil, kran tabung reaksi dibuka ditunggu sampai tekanan sistem stabil, kemudian kran tabung reaksi ditutup, isi kembali reservoir dengan hidrogen, buka kran tabung reaksi sampai tekanan stabil demikian seterusnya sampai tekanan di dalam tabung reaksi mendekati 1000 mbar. Tekanan dan waktu ketika kran tabung reaksi dibuka dan ditutup dicatat. Diagram alir pengujian performance penyerapan hidrogen ditunjukkan Gambar 3.4.

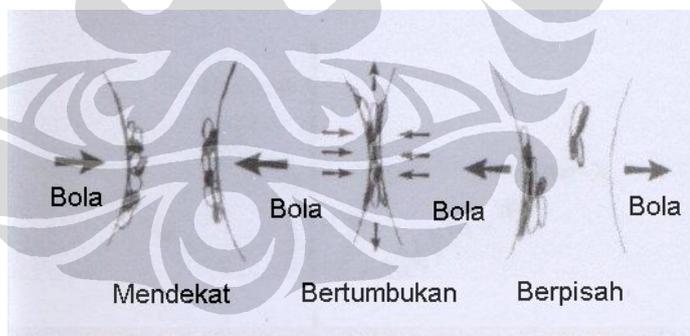


Gambar 3.4. Diagram alir pengukuran kemampuan penyerapan hidrogen

### 3.3 METODOLOGI PEMBUATAN PADUAN

Pembuatan paduan pada penelitian ini menggunakan metode pemaduan mekanik atau *Mechanical Alloying*. *Mechanical alloying (MA)* adalah sebuah teknik pencampuran yang merupakan sebuah metode reaksi padatan (*solid state reaction*) dari beberapa logam (*alloy*) dengan memanfaatkan proses deformasi untuk membentuk suatu paduan. Proses *mechanical alloying* ini sangat berbeda dengan teknik konvensional, misalkan proses pemanasan (*heat treatment*) baik *sintering* maupun peleburan (*melting*) dan reaksi kimia. Derajat deformasi yang dicapai pada teknik konvensional ini jauh lebih rendah dibandingkan dengan teknik *mechanical alloying* [38-39].

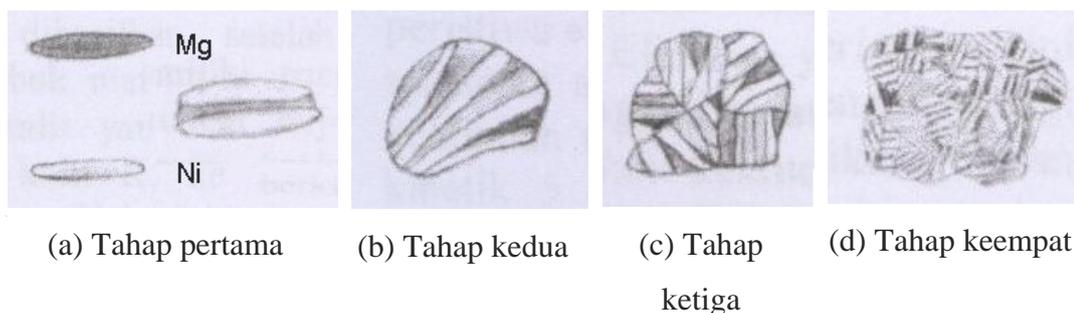
Pada awalnya campuran hanya terdiri dari serbuk logam unsur-unsur pembentuk paduan. Selama proses MA serbuk-serbuk logam secara periodik terjebak diantara bola-bola yang saling bertumbukan secara plastis terdeformasi. Bola-bola yang saling bertumbukan tersebut menyebabkan perpatahan, kemudian terjadi penyatuan dingin (*cold welding*) dari serbuk-serbuk secara elementer seperti yang di ilustrasikan pada Gambar 3.5.



Gambar 3.5 Proses tumbukan bola-bola dalam media *milling* [38].

Ketika waktu *milling* meningkat, fraksi volume unsur-unsur dari bahan dasar menurun, sedangkan fraksi volume paduan meningkat. Ukuran, bentuk, kerapatan serbuk, dan derajat kemurnian mempengaruhi hasil akhir paduan.

Ada empat tahapan dalam *mechanical alloying* seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 3.6.



Gambar 3.6 Tahapan *mechanical alloying* menurut referensi Benyamin dan Volin [38].

Tahap pertama adalah proses perataan serbuk dari bentuk bulat menjadi bentuk pipih (*plat like*) dan kemudian mengalami penyatuan (*welding prodominance*). Serbuk yang sudah diratakan (bentuk pipih) disatukan membentuk sebuah lembaran (*lamellar*).

Tahapan kedua adalah pembentukan serbuk pada arah yang sama (*equiaxed*), yaitu menyerupai lembaran berbentuk lebih pipih dan bulat. Perubahan bentuk ini disebabkan oleh pengerasan (*hardening*) dari serbuk.

Tahap ketiga adalah orientasi penyatuan acak (*welding orientation*) yaitu fragmen-fragmen membentuk partikel-partikel *equaxed* kemudian disatukan dalam arah yang berbeda dan struktur lembaran mulai terdegradasi.

Tahap keempat *mechanical alloying* ini adalah proses *steady state* (*steady state processing*), struktur bahan perlahan-lahan menghalus menjadi fragmen-fragmen, kemudian fragmen-fragmen tersebut disatukan dengan fragmen-fragmen yang lain dalam arah berlawanan.

### 3.4 METODOLOGI KARAKTERISASI

#### 3.4.1 Analisa Struktur Kristal

Analisa struktur kristal paduan  $Mg_3CoNi_2$  dilakukan dengan menggunakan XRD. Karakterisasi dengan XRD ini bertujuan untuk menentukan fasa-fasa yang terbentuk dan jumlahnya setelah *dimilling* dalam waktu tertentu sebelum dan

sesudah hidriding. Pengukuran XRD dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN)- BATAN..

Pengukuran pola difraksi sampel dilakukan dengan berkas sinar-x dari *tube anode* Cu dengan panjang gelombang  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ , *mode: continuous-scan*, *step size* :  $0,02^\circ$ , dan *time per step* : 0,5 detik. Hasil pengukuran difraktometer dianalisa dengan menggunakan perangkat lunak MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

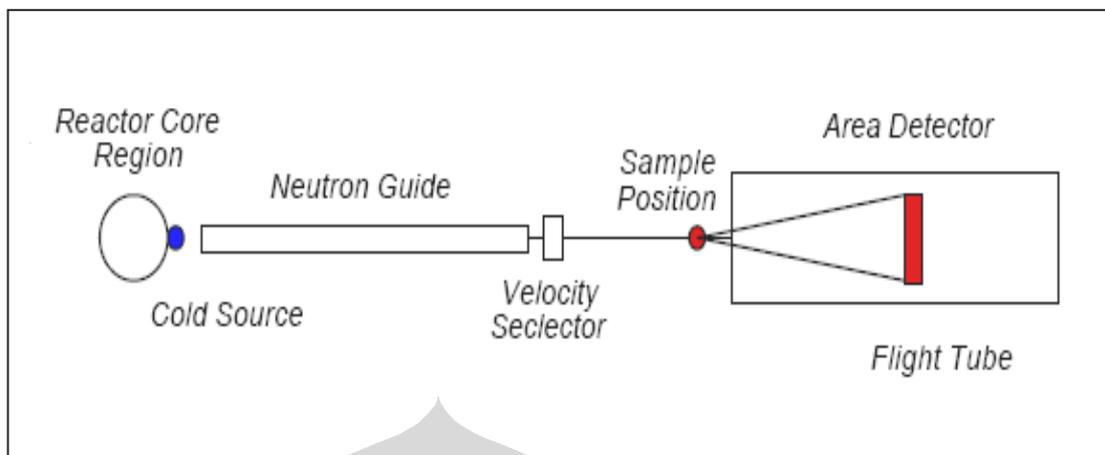
#### 3.4.2 Analisa Morfologi SEM.

Analisa morfologi dari hasil *milling* dilakukan untuk melihat bentuk dan ukuran partikel, sejauh mana proses perubahannya akibat *milling*. Analisa morfologi SEM dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBN)-BATAN. Perbesaran yang digunakan bervariasi antara 5000 X sampai 20 000 X.

#### 3.4.3 Analisa SANS

Small Angle Neutron Scattering (SANS) merupakan salah satu teknik untuk mengamati berbagai fenomena presipitat, jarak antar partikel, ukuran dan bentuk partikel pada bahan dengan ukuran puluhan sampai ribuan angstrom. Kelebihan teknik ini terutama pada daya tembus neutronnya yang besar pada hampir semua bahan sehingga penggunaan sampel dalam bentuk bulk dapat dilaksanakan. Kelebihan SANS dibandingkan dengan SEM adalah dapat melihat obyek pengamatan pada ukuran yang lebih kecil dan sensitif terhadap unsur-unsur ringan seperti H, N, dan C. Secara umum peralatan SANS ditunjukkan pada Gambar 3.7.

Pengamatan dengan SANS dilakukan di PTBIN-BATAN pada jarak detektor ke sampel (SDD, *sample to detector distance*) 1,5; 4 atau 5 dan 13m, serta panjang gelombang 0,403 nm. Waktu pengamatan selama 30 menit untuk jarak detektor 1,5 m, 20 menit untuk jarak detector 4 atau 5 m dan 15 menit untuk jarak detektor 13 m.



Gambar 3.7 Skema alat SANS

Keterangan dan prosedur penggunaan SANS adalah sebagai berikut:

1. Neutron dari sumber (reaktor nuklir) dialirkan melalui *neutron guide* menuju *velocity selector*.
2. *Velocity selector* berfungsi sebagai alat monokromatisasi berkas neutron. Kecepatan putaran *velocity selector* akan menghasilkan panjang gelombang tertentu.
3. Berkas yang telah termonokromatisasi ditangkap oleh sampel yang diletakkan pada kedudukan sampel untuk kemudian dihamburkan.
4. Hasil hamburan neutron oleh sampel ditangkap oleh detektor dua dimensi peka posisi (SD-PSD) yang berfungsi untuk mencacah neutron.
5. Data hasil cacahan yang berupa 2 dimensi ini kemudian direduksi menggunakan perangkat lunak SANS-BATAN menjadi data 1 dimensi untuk selanjutnya dianalisa.

Intensitas hamburan ditentukan dengan persamaan (3.2) berikut:

$$I(q) = N(\Delta\rho)^2 V^2 P(q) S(q) \quad (3.2)$$

Dimana  $I$  = intensitas hamburan

$q$  = vektor hamburan

$N$  = jumlah partikel

$\Delta\rho$  = faktor kontras, yang diperoleh dari selisih *scattering length density* sampel

$P(q)$  = faktor bentuk partikel

$S(q)$  = faktor struktur partikel

Sedangkan vektor hamburan diperoleh dari persamaan (3.3) berikut:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (3.3)$$

Dimana  $q$  = vektor hamburan

$\lambda$  = panjang gelombang berkas neutron

$\theta$  = sudut hamburan

Dan *scattering length density* dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (3.4) berikut:

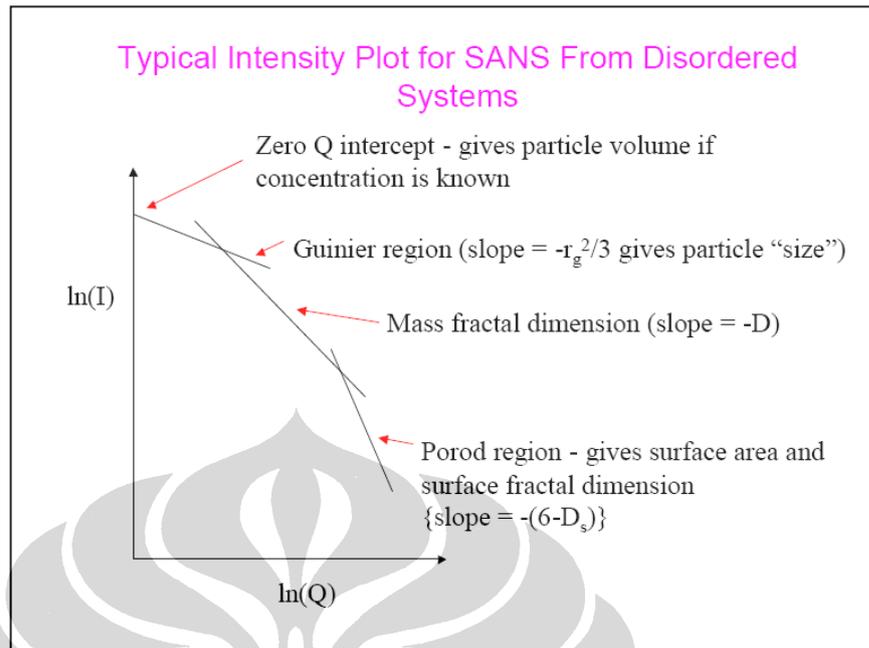
$$\rho_{SLD} = \frac{\sum_i^n b_i}{V} = N_A \left( \frac{\rho_{mass}}{M_w} \right) \left( \sum b_i \right)_{molecule} \quad (3.4)$$

Dimana  $N_A$  = bilangan Avogadro =  $6 \times 10^{23}$

$M_w$  = berat molekul atau unsur

$b_i$  = panjang hamburan koheren atom  $i$

Dari pola hamburan SANS setelah dikonversi menjadi 1 dimensi, dan di plot sebagai  $\ln I$  vs  $\ln q$  dapat diprediksikan informasi yang dapat diperoleh. Tipe pola hamburan dan informasi yang bisa diperoleh ditunjukkan pada Gambar 3.8.



Gambar 3.8 Tipe pola hamburan SANS dan interpretasi data [40]

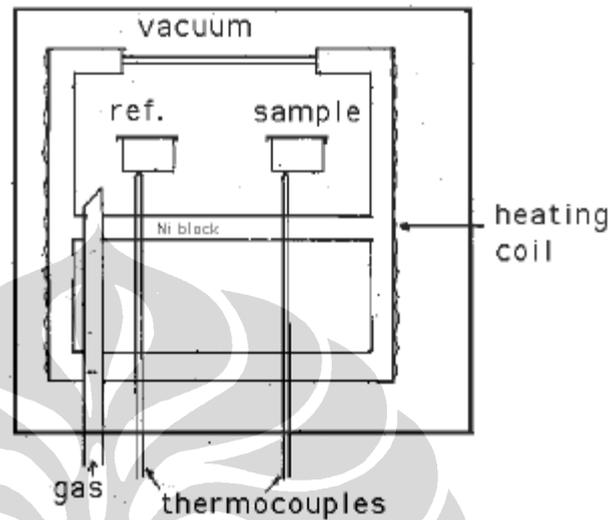
#### 3.4.4 Analisa Termal DTA

Analisa termal menggunakan DTA dilakukan di PTBN-BATAN. Analisa termal merupakan salah cara untuk mengetahui sifat termal dan perubahan fasa pada bahan. Analisa DTA dilakukan sampai temperatur  $800^{\circ}\text{C}$ . Prinsip kerja DTA adalah membandingkan antara sampel dengan sampel standar yang telah diketahui parameter-parameter sifat termalnya. Skema peralatan DTA ditunjukkan Gambar 3.9.

Keterangan dan prosedur penggunaan DTA adalah sebagai berikut:

1. Sampel dan sampel standar dihubungkan dengan termokopel untuk mengontrol pemanasan
2. Sistem divakum kemudian dialiri gas inert untuk menghindari oksidasi selama proses pemanasan, diantaranya gas argon

3. Sampel standar dan sampel uji dimasukkan ke dalam wadah (*crucible*) yang bahannya disesuaikan dengan sifat bahan uji. Diantaranya terbuat dari platina dan alumina



Gambar 3.9 Skema alat DTA

Jika DTA terkalibrasi dengan sampel standar yang kapasitas panas  $C_p$  sudah diketahui maka kapasitas panas dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (3.5).

$$C_p = K \frac{T_2 - T_1}{mH} \quad (3.5)$$

Dimana  $C_p$  = kapasitas panas

$K$  = konstanta alat yang diperoleh dari kalibrasi

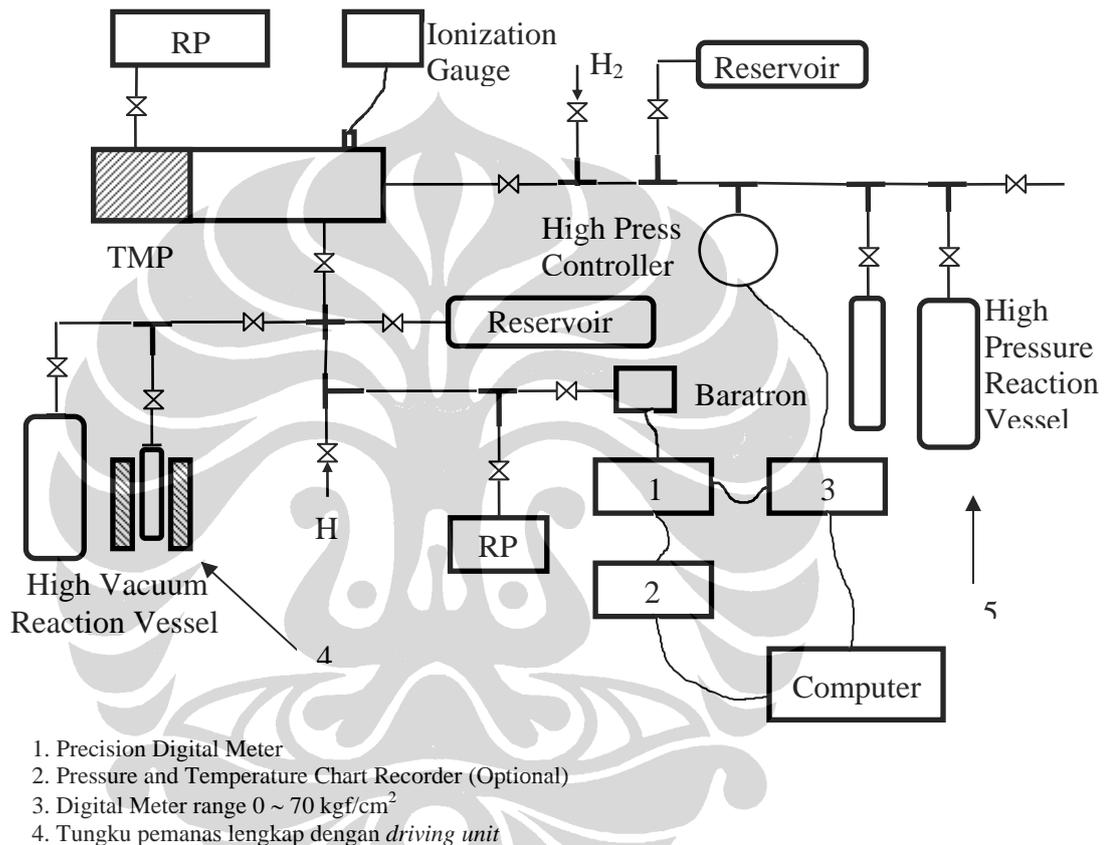
$T$  = temperatur ketika dengan dan tanpa sampel

$M$  = berat sampel

$m$  = kecepatan pemanasan

### 3.5 METODOLOGI PENGUJIAN PENYERAPAN HIDROGEN

Pengujian penyerapan hidrogen dilakukan di PT Batan Teknologi Serpong dengan menggunakan alat tipe Sievert yang dirangkai sendiri. Pengujian ini dilakukan untuk mengetahui kapasitas hidrogen yang dapat diserap sampel dan kecepatan penyerapannya. Skema peralatan hidriding ditunjukkan Gambar 3.10.



Gambar 3.10 Skema peralatan hidrogenasi-dehidrogenasi

Keterangan dan prosedur penggunaan alat hidriding adalah sebagai berikut:

1. Seluruh sistem divakum dengan menggunakan *rotary pump* (RP) kemudian menggunakan *turbo molecular pump* (TMP) untuk mendapatkan vakum yang lebih tinggi. Selama pompa vakum dijalankan, tungku pemanas tabung reaksi dihidupkan secara perlahan-lahan.
2. Setelah *High Press Controller* menunjukkan kevakuman sebesar  $1 \times 10^{-3}$  mbar dan temperatur mencapai angka yang diinginkan, kran tabung reaksi

dan kran pompa ditutup, kemudian dimasukkan gas hidrogen ke dalam reservoir mulai dari tekanan rendah sampai 1000 mbar.

3. Setelah tekanan stabil, kran tabung reaksi dibuka dan ditunggu sampai tekanan sistem stabil.
4. Catat waktu dan tekanan ketika kran tabung reaksi dibuka dan ketika tekanan sistem telah stabil.

Dengan menggunakan persamaan gas ideal (3.6), maka selisih antara tekanan teoritis dan tekanan riil adalah jumlah gas hidrogen yang diserap oleh sampel.

$$PV = nRT \quad (3.6)$$

Dimana P = tekanan (atm)

V = volume sistem (l)

n = jumlah mol dari sampel

R = konstanta gas idel yaitu 82,06 atm/mol

T = temperatur reaksi dalam Kelvin