

## Gradualisme Struktur Kristal dan Sifat Mekanik Material Fungsional Kalsit-Mg/Al Hasil Fabrikasi dengan Metode Infiltrasi

NURUL HIDAYAT<sup>1,\*</sup>, IRWAN RAMLI<sup>2</sup>), SUNARYONO<sup>1</sup>), AHMAD TAUFIQ<sup>1</sup>), MOCHAMAD ZAINURI<sup>3</sup>),  
SUMINAR PRATAPA<sup>3</sup>)

<sup>1</sup>)Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Malang. Jl. Semarang 5 Malang

<sup>2</sup>)Program Studi Fisika, Fakultas Sains, Universitas Cokroaminoto Palopo  
Jl. Latamacelling 19 Palopo

<sup>3</sup>)Jurusan Fisika, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Jl. Arif Rahman Hakim Surabaya

E-mail: [nurulhidayat.physics@gmail.com](mailto:nurulhidayat.physics@gmail.com)

\*) PENULIS KORESPONDEN

TEL: 0341-552125; FAX: 0341-559577

**ABSTRAK:** Beberapa material yang karakteristiknya berubah terhadap posisi dikenal dengan *functionally graded materials* atau material gradual fungsional (MGF). Perubahan karakteristik tersebut dipicu oleh perubahan karakteristik pada skala atomik. Oleh karena itu, kajian tentang korelasi struktur kristal dengan sifat makroskopis sangat diperlukan. Dalam kajian ini, batu kapur dari daerah Tuban dimanfaatkan sebagai bahan dasar utama untuk menyiapkan sampel. Prakeramik kalsit/Al berbentuk silinder diinfiltrasi secara reaktif dengan Mg melalui larutan  $MgCl_2$ . Mg berhasil diinsersikan ke dalam sistem kalsit/Al melalui proses infiltrasi pada suhu ruang dengan waktu yang relatif singkat (tidak lebih dari 5 menit) membentuk komposit  $(Ca,Mg)CO_3/Al$  dengan sifat yang bervariasi terhadap kedalaman (diukur dari permukaan sampel). Karakterisasi dengan difraksi sinar-X ( $Cu-K\alpha$  1,54056 Å) menunjukkan bahwa fasa kalsit  $CaCO_3$  mengalami transisi menjadi kalsit magnesium  $(Ca,Mg)CO_3$  seiring dengan meningkatnya waktu infiltrasi. Hasi uji kekerasan menggunakan teknik indentasi Vicker menunjukkan peningkatan kekerasan mikro secara gradual seiring dengan peningkatan kedalaman. Waktu infiltrasi mengurangi porositas komposit sebagai konsekuensi dari meningkatkannya kekerasan.

**Kata Kunci:** Struktur kristal, sifat mekanik, infiltrasi, dan MGF.

### PENDAHULUAN

Batu kapur merupakan mineral yang sangat melimpah di alam (Meddah dkk, 2014) dan secara dominan mengandung kalsium karbonat ( $CaCO_3$ ) dengan tiga bentuk kristalin, yaitu vaterit, kalsit, dan aragonit (Ajikumar dkk, 2005; Fujiwara dkk, 2010). Dari ketiga bentuk kristalin tersebut, kalsit diklaim sebagai fasa yang paling unggul bukan hanya karena paling stabil secara termodinamika (Dompablo dkk, 2015), tetapi juga karena memiliki sifat fisis yang lebih baik sehingga banyak dimanfaatkan di berbagai bidang teknologi dan industri (Dervos dkk, 2005; Gopi dkk, 2013). Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa batu kapur dengan kandungan kalsit kemurnian tinggi dapat

ditemukan di daerah Tuban, Indonesia (Arifin dkk, 2010). Selama ini, batu kapur di daerah tersebut secara umum hanya dimanfaatkan sebagai campuran bahan bangunan. Oleh sebab itu, penelitian lanjutan agar batu kapur tersebut dapat lebih bernilai dari berbagai sisi menjadi penting dilakukan, misalnya sebagai bahan dasar utama dalam memfabrikasi material gradual fungsional (MGF).

MGF merupakan material dengan sifat makroskopis yang secara gradual berubah seiring dengan perubahan kedalaman (Pratapa dkk, 2011; Chen dkk, 2015) dan menjadi salah satu material yang banyak dikaji dalam beberapa dekade terakhir (Chen dkk, 2015). Secara umum, MGF memiliki sifat unik yang

tidak ditemukan pada material yang lain (Watanabe dkk, 2009), terutama terkait sifat gradual yang disebabkan oleh komposisi kimia, mikrostruktur, atau susunan atom yang bergantung posisi (Kieback dkk, 2003; Wang dkk, 2015).

Salah satu metode yang dapat digunakan dalam mensintesis MGF adalah melalui proses infiltrasi sederhana. Metode ini diyakini sebagai salah satu pendekatan efektif untuk mensintesis MGF akibat adanya reaksi antara prakeramik dan material yang diinfiltrasi (Asmi dkk, 2008). Oleh sebab itu, kajian ini difokuskan pada metode sintesis MGF, khususnya bagaimana pengaruh lama infiltrasi terhadap struktur kristal dan sifat mekanik komposit kalsit/Al yang diinfiltrasi dengan Mg membentuk sistem komposit kalsit-Mg/Al.

#### METODE PENELITIAN

Dalam penelitian ini, bahan dasar utama dalam menyiapkan komposit kalsit-Al/Mg adalah batu kapur yang diambil dari Tuban, Jawa Timur. Sebelum proses sintesis, batu kapur diekstrak untuk memperoleh senyawa kalsit dengan kemurnian tinggi. Kalsit kemudian dicampur dengan serbuk Al (Merck) sebesar 10%-berat melalui metode pencampuran basah dengan media etanol. Serbuk campuran yang dihasilkan selanjutnya dimasukkan ke dalam cetakan dan ditekan secara uniaksial pada tekanan konstan 170 MPa selama 15 menit untuk mendapatkan bentuk sampel yang silinder dengan tinggi 7 mm dan diameter 15 mm. Peningkatan dan penahanan porositas diperoleh melalui pemanasan sampel pada suhu 200 °C selama 60 menit. *Adesif cyanoacrylate* dilapiskan pada permukaan kulit silinder untuk menghindari efek lubrikasi dari infiltran dan memungkinkan proses infiltrasi satu arah berjalan dengan sempurna. Selama proses infiltrasi tersebut, separuh dari silinder secara perlahan dimasukkan ke dalam gelas kimia yang berisi larutan  $MgCl_2$  pada suhu ruang dengan lama infiltrasi yang beragam, kemudian dikeringkan pada suhu kamar selama 24 jam sebelum

dipanasi panas pada suhu 400 °C selama 2 jam. Larutan  $MgCl_2$  sebelumnya disiapkan dengan cara melarutkan serbuk magnesium (Merck) ke dalam asam klorida 12 M sesuai dengan persamaan reaksi kimia yang telah setimbang secara stoikiometri.

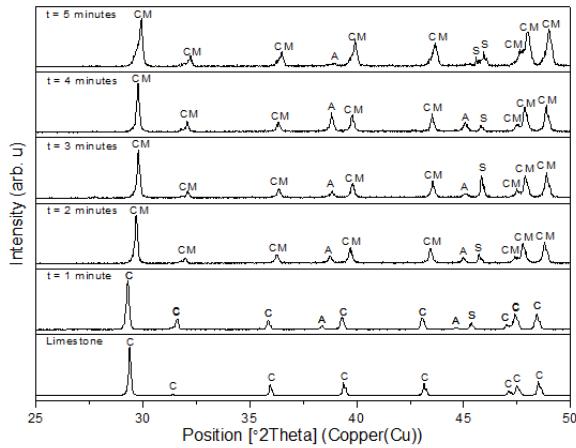
Struktur kristal sampel diidentifikasi menggunakan difraksi sinra-X (XRD) dengan panjang gelombang sumber radiasi Cu-K $\alpha$ : 1,54060 Å, rentang sudut difraksi 0,02°, dan waktu tahan 1 detik/step. Sedangkan elemen-elemen penyusun batu kapur dideteksi dengan fluoresensi sinar-X (XRF). Densitas dan porositas diukur secara geometris dengan metode Archimedes menggunakan air sebagai medium pencelupan dan mengikuti standar karakterisasi ASTM C 373-72. Lebih lanjut, sifat mekanik sampel berupa kekerasan dikarakterisasi melalui uji indentasi Vicker.

#### HASIL DAN PEMBAHASAN

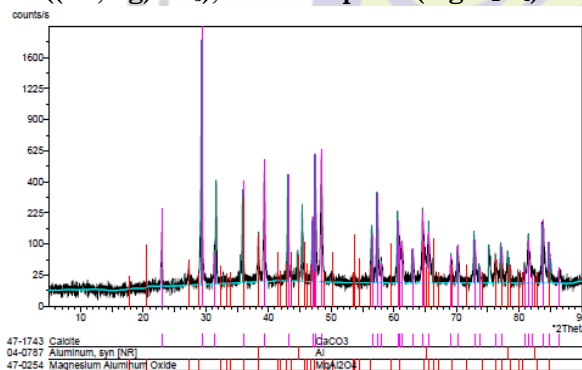
Data unsur-unsur penyusun batu kapur adalah yang pertama kali diidentifikasi menggunakan uji XRF. Hasil uji XRF menunjukkan bahwa unsur-unsur penyusun batu kapur Tuban adalah Ca, Fe, K, dan Cu, dengan konsentrasi secara berturut-turut 99,11%, 0,40%, 0,39%, dan 0,11%. Dengan demikian, Ca merupakan penyusun batu kapur Tuban yang paling dominan mendekati bahkan 100%.

Analisis lebih jauh pada profil XRD batu kapur (Gambar. 1 (A), yang paling bawah) dengan teknik *search & match* dilakukan dengan program *X'Pert Identity* dan Rietveld dengan program Rietica (Hunter, 1998) memberikan informasi yang lebih detail tentang data kristalografi. Pertama, sekuensi  $2\theta$ -intensitas dan daftar *hkl* dari pola difraksi batu kapur sepenuhnya merupakan fasa kalsit ( $CaCO_3$ , No. PDF 47-1743). Kedua, sampel tersebut mengkristal dalam sistem rombohedral dengan grup ruang R -3 C H dengan parameter kisi  $a = b = 4,988(1)$  Å dan  $c = 17,057(6)$  Å. Nilai parameter kisi tersebut bersesuaian dengan nilai parameter kisi yang telah dilaporkan oleh Skinner dan Lafemina (1994), Domingo dkk

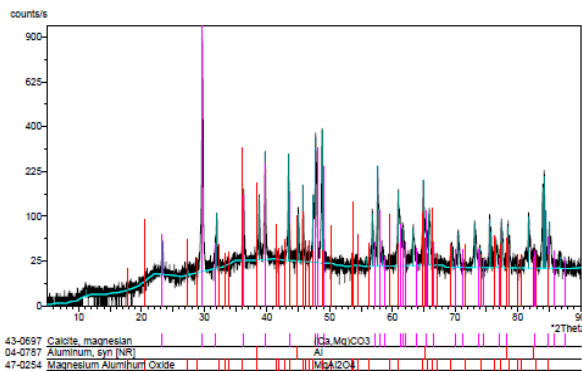
(2006), Arifin dkk (2010), dan Titschack dkk (2011). Secara kristalografis, rombohedral kalsit diisi oleh atom Ca pada koordinat 0 dan  $\frac{1}{2}$  di sepanjang arah kristal [111] dan grup karbonat pada koordinat  $\frac{1}{4}$  dan  $\frac{3}{4}$  juga di sepanjang vektor ini.



**Gambar 1. Profil Difraksi Sinar-X Batu Kapur Tuban dan Komposit Kalsit-Mg/Al.** A = Al, C = Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ), CM = Kalsit-Mg ( $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ ), dan S = Spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ).

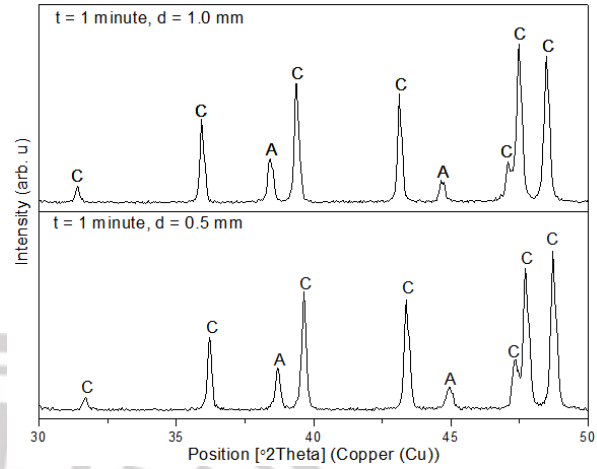


**Gambar 2. Luaran Identifikasi Fasa via XPert Identity Profil Difraksi Sinar-X Komposit Kalsit-Mg/Al dengan Lama Infiltrasi 1 Menit.**

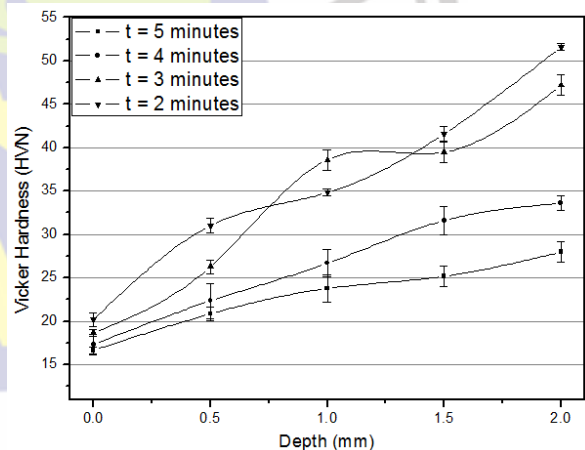


**Gambar 3. Luaran Identifikasi Fasa via XPert Identity Profil Difraksi Sinar-X**

**Komposit Kalsit-Mg/Al dengan Lama Infiltrasi 2 Menit.**



**Gambar 4. Profil Difraksi Sinar-X Sub-Permukaan Komposit Gradual Fungsional Kalsit-Mg/Al dengan Lama Infiltrasi 1 menit, d = Kedalaman Sub-permukaan. A = Al, C = Kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ).**



**Gambar 5. Karakter Gradual Kekerasan Hasil Uji Indentasi Vicker Material Fungsional Kalsit-Mg/Al.**

Setiap grup karbonat membentuk segitiga sama sisi pada bidang (111), sementara grup karbonat yang saling berdekatan membentuk “lapisan” yang secara rotasi memiliki simetri  $60^\circ$  (Skinner dkk, 1994; Titschack dkk, 2011). Oleh sebab itu, kristal kalsit bersimetri trigonal. Jika dibandingkan dengan dua fasa  $\text{CaCO}_3$  yang lain (aragonit dan vaterit) yang sangat mungkin ditemukan dalam batu kapur, kalsit secara termodinamika bersifat lebih stabil

sekaligus lebih melimpah di alam (Hadiko dkk, 2005; Domingo dkk, 2006). Terkait aspek kristalografis, bidang kristal kalsit (104) merupakan bidang yang paling stabil, sehingga memiliki konsekuensi sulit terjadinya aglomerasi pada bidang ini (Domingo dkk, 2006; Skinner dkk, 1994; Titschack dkk, 2011). Dengan demikian, keunggulan sifat inilah yang memungkinkan kalsit memiliki potensi besar untuk diaplikasikan sebagai matriks dalam sistem MGF.

Pola difraksi sinar-X untuk semua komposit terinfiltrasi direpresentasikan dalam Gambar 1, sementara contoh hasil identifikasi fasa pada dua waktu infiltrasi yang berbeda diberikan pada Gambar 2 dan 3. Pada  $t = 1$  menit, komposit mengandung kalsit ( $\text{CaCO}_3$ , No. PDF 47-1743), aluminium ( $\text{Al}$ , No. PDF 04-0787), dan spinel atau magnesium aluminat ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , No. PDF 47-0254). Sedangkan untuk  $t = 2$  menit sampai  $t = 5$  menit, komposit mengalami perubahan komposisi struktur kristal, yaitu kalsit-Mg ( $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ , No. PDF 43-0697), aluminium dan magnesium aluminat. Dengan kata lain, komparasi dengan data XRD batu kapur, posisi puncak-puncak difraksi komposit terinfiltrasi ( $t = 1$  menit) tidak mengalami perubahan. Berbeda dengan data XRD untuk  $2 \leq t \leq 5$  menit, seperti teramati dalam Gambar 1, terjadi pergeseran sudut Bragg yang relatif signifikan ke nilai yang lebih besar yang mengindikasikan adanya perubahan fasa (Titschack dkk, 2011), dari kalsit menjadi kalsit magnesium atau kalsit-Mg (lihat Gambar 1-3). Kehadiran kalsit-Mg dan magnesium aluminat kemudian dipercaya sebagai hasil dari reaksi yang terjadi antara kalsit, magnesium klorida, dan aluminium selama proses sintesis berlangsung (Kieback dkk, 2003).

Temuan ini menunjukkan fenomena yang menarik, yaitu fasa kalsit bertransformasi menjadi kalsit-Mg, mengindikasikan bahwa terjadi proses substitusi ion-ion kalsium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) oleh ion-ion magnesium ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Mg nampaknya secara kuat dan mudah terikat di dalam komposit berbasis kalsit-Al. Baik kalsit maupun kalsit-Mg memiliki struktur

kristal yang serupa, tidak terdapat perbedaan yang mencolok diantara keduanya kecuali kalsit memiliki parameter kisi yang lebih besar karena jari-jari ion  $\text{Ca}^{+2}$  lebih besar 30% daripada jari-jari ion  $\text{Mg}^{+2}$  (Titschack dkk, 2011). Ion-ion  $\text{Mg}^{2+}$  yang masuk ke dalam kisi kalsit menyebabkan membesarnya posisi sudut Bragg  $2\theta$  ketika diukur dengan teknik difraksi sinar-X. Kalsit menunjukkan karakter larutan padat dalam banyak sistem karbonat lainnya yang dapat diisi oleh kation-kation divalen berikut ini di dalam posisi Ca: Mg, Fe, Cd, Mn, Co, dan N (Titschack dkk, 2011).

Lebih lanjut, data komposisi fasa yang bervariasi terhadap posisi juga diambil pada kedalaman 0,5 mm dan 1 mm untuk sampel dengan lama infiltrasi 1 menit seperti ditunjukkan dalam Gambar 4. Uji sub permukaan mengindikasikan bahwa pada  $d = 0.5$  mm, kalsit memiliki posisi puncak difraksi yang sedikit lebih besar daripada sampel dengan  $d = 1$  mm. Hal ini dapat ditelusuri baik secara visual maupun komputasional. Berdasarkan hasil analisis penghalusan Rietveld, peningkatan komposisi Al terekam dari 9,6(4)%-berat menjadi 10,1(4)%-berat secara berturut-turut pada kedalaman 0.5 mm dan 1 mm. Dengan kata lain, terdapat penurunan komposisi fasa kalsit pada dua nilai kedalaman tersebut.

Gambar 5 menunjukkan karakteristik kekerasan komposit kalsit-Mg/Al. Sebagaimana teramati dalam Gambar 5, nilai kekerasan meningkat seiring dengan bertambahnya lama infiltrasi dan kedalaman. Untuk memahami fenomena fisis ini, pengukuran densitas (*bulk density*) dan porositas (*apparent porosity*) dilakukan dengan metode Archimedes. Berdasarkan hasil pengukuran tersebut, densitas komposit meningkat dengan jumlah yang relatif kecil seiring dengan bertambahnya lamanya waktu infiltrasi. Sebaiknya, porositas menurun dengan meningkatnya lama infiltrasi. Untuk lama infiltrasi 1, 2, 3, 4, dan 5 menit, secara berturut-turut, densitas sampel bernilai 2,34(1), 2,37(1), 2,42(1), 2,48(1), dan 2,53(1)  $\text{g/cm}^3$ ; dengan sekuensi yang sama, porositas sampel bernilai 10,4(4), 10,2(4),

9,8(4), 8,6(4) dan 7,5(4)%. Koleksi data ini menginformasikan bahwa porositas memberikan kontribusi terhadap nilai kekerasan sampel. Sebagai tambahan, peningkatan gradual karakteristik kekerasan sampel nampaknya merupakan hasil yang menarik. Komposit gradual lain berbasis Al/Ca heksaluminat juga menunjukkan penurunan porositas untuk sampel yang diinfiltrasi kurang dari 5 jam (Asmi dkk, 2001). Tren yang sama dalam konteks kekerasan Vicker juga teramati meningkat pada bahan gradual spinel korundum sebagai fungsi kedalaman sebagaimana dilaporkan oleh Pratapa dkk (2008). Merujuk pada data-data yang telah diperoleh, teramati bahwa semakin kecil porositas sistem gradual kalsit-Mg/Al, semakin besar nilai kekerasan sampel, seperti hasil serupa yang dilaporkan oleh Ye dkk (2004), meskipun pada sampel yang berbeda. Hal ini mungkin terjadi sebab distribusi *stress* di sekitar pori tidak saling *overlap* Ye dkk (2004).

#### KESIMPULAN

Fabrikasi MGF kalsit-Mg/Al dengan metode infiltrasi berbiaya murah dengan memanfaatkan bahan alam batu kapur telah berhasil dilakukan. Perubahan fasa kristalin dari kalsit ( $\text{CaCO}_3$ ) menjadi kalsit-Mg ( $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$ ) mengindikasikan adanya reaksi di dalam komposit selama proses sintesis. Terkait sifat mekanik, lama infiltrasi menurunkan porositas tetapi meningkatkan kekerasan sampel, yaitu porositas minimum atau kekerasan maksimum ditunjukkan oleh sampel dengan lama infiltrasi 5 menit.

#### DAFTAR RUJUKAN

- Ajikumar, P.K., Wong, L.G., Subramanyam, G., Lakshminarayanan, R., Valiyaveetil, S., 2005. *Synthesis and Characterization of Monodispersed Spheres of Amorphous Calcium Carbonate and Calcite Spherules*. *Cryst. Growth Des.*, 5, 1129–1134.
- Arifin, Z., Triwikantoro, Darminto, Pratapa, S., 2010. *Identifikasi dan Karakterisasi Batu Kapur  $\text{CaCO}_3$  Kemurnian Tinggi sebagai Potensi Unggulan di Kabupaten Tuban*. Prosiding dalam Simposium Fisika Nasional, 23, 101-104.
- Asmi, D., Low, I.M., O'Connor, B.H., Buckley, C., 2001. *Phase Compositions and Depth-profiling of Calcium Aluminates in a Functionally-graded Alumina/Calcium Hexa-aluminate Composite*, *Journal of Materials Processing Technology*, 118, 219-224.
- Chen, B., Chen, W., Wei, W., 2015. *Characterization of Space-dependent Thermal Conductivity for Nonlinear Functionally Graded Materials*. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 84, 691–699.
- Dervos, C.T., Mergos, J.A., Iosifides, A.A., 2005. *Characterization of Insulating Particles by Dielectric Spectroscopy: Case Study for  $\text{CaCO}_3$  Powders*. *Materials Letters*, 59 (22), 2842-2849.
- Domingo, C., Loste, E., Gómez-Morales, J., García-Carmona, J., Fraile, J., 2006. *Calcite Precipitation by a High-pressure  $\text{CO}_2$  Carbonation Route*. *J. of Supercritical Fluids* 36. 202–215.
- Dompablo, M.E.A., Fernández-González, M.A., Fernández-Díaz, L., 2015. *Computational Investigation of The Influence of Tetrahedral Oxoanions (Sulphate, Selenate and Chromate) on The Stability of Calcium Carbonate Polymorphs*. *RSC Adv.*, 5, 59845-59852.
- Fujiwara, M., Shiokawa, K., Araki, M., Ashitaka, N., Morigaki, K., Kubota, T., Nakahara, Y., 2010. *Encapsulation of Proteins into  $\text{CaCO}_3$  by Phase Transition from Vaterite to Calcite*, *Cryst. Growth Des.*, 10 (9), 4030-4037.
- Gopi, S.P., Subramanian, S.K., Subramanian, V.K., Palanisamy, K., Palanisamy, K., 2013. *Aragonite-calcite-vaterite: A Temperature Influenced Sequential Polymorphic Transformation of  $\text{CaCO}_3$  in The Presence of DTPA*. *Materials Research Bulletin*, 48(5), 1906–1912.
- Hadiko, G., Han, Y.S., Fuji, M., Takahashi, M., 2005. *Synthesis of Hollow Calcium Carbonate Particles by The Bubble Templating Method*. *Materials Letters*, 59, 2519–2522.

- Hunter, B.A., 1998. International Union of Crystallography, *Commission on Powder Diffraction* – Newsletter, 20, 21.
- Kieback, B., Neubrand, A., Riedel, H., 2003. *Processing Techniques for Functionally Graded Materials*. Materials Science and Engineering A, 362, 81–105.
- Meddah, M.S., Lmbachiya, M.C., Dhir, R.K., 2014. *Potential Use of Binary and Composite Limestone Cements in Concrete Production*. Construction and Building Materials, 58, 193–205.
- Skinner, A.J., LaFemina, J.P., Jansen, H.J.F., 1994. *Electronic Structure and Bonding in Calcite (CaCO<sub>3</sub>)*, American Mineralogist, 79, 205-214.
- Pratapa, S., Gusmahansyah, R., Endarko, Yuwono, H., 2008. *Graded Characters of a Spinel Corundum Composite Produced by Infiltration Method*. Indonesian Journal of Materials Science, Special Edition December, 237-240.
- Pratapa, S., Umaroh, K., Weddakarti, E., 2011. *Microstructural and Decomposition Rate Studies of Periclase-added Aluminum Titanate-Corundum Functionally-Graded Materials*. Materials Letters, 65, 854–856.
- Titschack, J., Goetz-Neunhoeffler, J., Neubauer, J., 2011. *Magnesium Quantification in Calcites [(Ca, Mg)CO<sub>3</sub>] by Rietveld-based XRD Analysis: Revisiting a Well-established Method*. American Mineralogist, 96 (7), 1028-1038.
- Watanabe, Y., Inaguma, Y., Sato, H., Miura-Fujiwara, E., 2009. *A Novel Fabrication Method for Functionally Graded Materials under Centrifugal Force: The Centrifugal Mixed-Powder Method*. Materials, 2, 2510-2525.
- Ye, H.Z., Liu, X.Y., 2004. *Review of Recent Studies in Magnesium Matrix Composites*. Journal of Materials Science, 39, 6153–6171.