

# Pengaruh Penambahan Kalsium terhadap Struktur Mikro, Sifat Mekanik, dan Ketahanan Termal Paduan $Mg_6Zn$ Sebagai Aplikasi *Engine Block*

Yogie Arisandi Trisnawan dan Sutarsis,

Jurusan Teknik Material dan Metalurgi, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)

Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

*e-mail*: sutarsis@mat-eng.its.ac.id

**Abstrak**—Paduan magnesium banyak diaplikasikan pada dunia otomotif mobil atau motor dan mesin pesawat terbang. Hal ini dikarenakan berat dari magnesium sendiri yang sangat ringan dan memiliki kekuatan tinggi. Serta paduan magnesium memiliki konduktivitas termal yang baik, modulus elastisitas yang tinggi dan memiliki sifat mekanik yang baik. Magnesium dalam aplikasi teknik biasanya di padukan dengan unsur seperti Al, Ag, Mn, Zn, Si, Zr dan RE (rare element). Pada penelitian ini telah dilakukan proses pemuatan sistem Mg-Zn-Ca dengan menggunakan variabel komposisi Ca yaitu 0 wt.%; 0,5 wt.%; 1,5 wt.%; dan 3 wt.%Ca terhadap paduan awal  $Mg_6Zn$ . Hasil penelitian menunjukkan struktur mikro yang terbentuk adalah  $\alpha Mg$ ,  $MgZn$ ,  $Mg_2Ca$ , dan  $Mg_6Zn_3Ca_2$ . Penambahan 3 wt.% Ca menghasilkan paduan paling stabil pada temperatur tinggi. Adanya fasa  $Mg_6Zn_3Ca_2$  menaikkan nilai kekerasan menjadi 74,05 BHN.

**Kata Kunci**—Engine Block, Mg-Zn-Ca, Paduan Magnesium.

## I. PENDAHULUAN

Persediaan sumber daya mineral di bumi yang semakin berkurang menuntut industri otomotif untuk berinovasi guna mengoptimalkan penggunaan bahan bakar fosil. Salah satu alternatif adalah dengan mengurangi massa kendaraan yang jumlahnya sangat banyak dan sangat erat hubungannya dengan penggunaan bahan bakar fosil. Penggantian komponen kendaraan yang sebelumnya menggunakan besi dan baja dengan magnesium menjadi salah satu cara efektif karena magnesium merupakan logam paling ringan dengan densitas  $1,80 \text{ g/cm}^3$  dan merupakan elemen terbanyak kedelapan yang membentuk 2% berat kulit bumi.

Paduan berbasis Mg-Zn dianggap sebagai salah satu paduan yang paling bisa memenuhi kriteria sebagai perbauran atau penggantian paduan baja dan aluminium karena harganya yang murah dan memiliki *age hardening* yang baik. Di sisi lain paduan Mg-Zn memiliki sifat mekanik dan stabilitas yang relatif rendah saat digunakan pada temperatur tinggi. Solusi yang dapat dilakukan adalah penambahan unsur pendukung lain guna meningkatkan sifat mekanik paduan Mg-Zn. Perlu diketahui bahwa penambahan elemen pendukung dapat menyebabkan terbentuknya fasa baru dan meningkatkan sifat fisik atau mekanik paduan.

Kalsium merupakan salah satu unsur paduan yang terbukti

dapat meningkatkan sifat mekanik paduan magnesium pada temperatur tinggi[1]-[2]. Penambahan kalsium membuat struktur mikro yang dihasilkan lebih halus dan jumlah fasa intermetalik meningkat dengan semakin meningkatnya kandungan kalsium. Maka dari itu, kalsium dapat diasumsikan sebagai *grain refiner* pada sistem paduan Mg-Zn[1]. Fasa ternary  $Mg_6Zn_3Ca_2$  terbentuk ketika adanya penambahan kalsium yang memiliki kekerasan mikro tinggi hingga 67 HV [3].

Penelitian ini akan membahas mengenai pengaruh penambahan kalsium terhadap struktur mikro, sifat mekanik, dan ketahanan termal terhadap paduan  $Mg_6Zn$ .

## II. METODOLOGI PENELITIAN

### A. Metode Eksperimen

Bahan yang digunakan dalam proses pembuatan paduan  $Mg_6Zn$  adalah bongkahan magnesium (93%) dan serbuk zinc (99%) dilakukan dengan metode pengecoran konvensional dengan temperatur  $750^\circ\text{C}$  dan waktu tahan 60 menit. Setelah didapatkan paduan awal, dilakukan penambahan kalsium dengan variasi komposisi 0; 0,5; 1,5; dan 3 % dengan menggunakan proses yang sama. Selama proses pengecoran berlangsung, gas argon dialirkan ke dalam *furnace* listrik menggunakan selang tembaga dengan tujuan membuat lingkungan inert sehingga tidak bereaksi dengan paduan. Digunakan kotak dan cawan stainless sebagai tempat paduan mengalami proses melting karena temperatur ketika proses berlangsung sangat tinggi. Pendinginan tungku digunakan agar fasa yang dihasilkan sesuai dengan diagram kesetimbangan.

### B. Analisa Karakterisasi

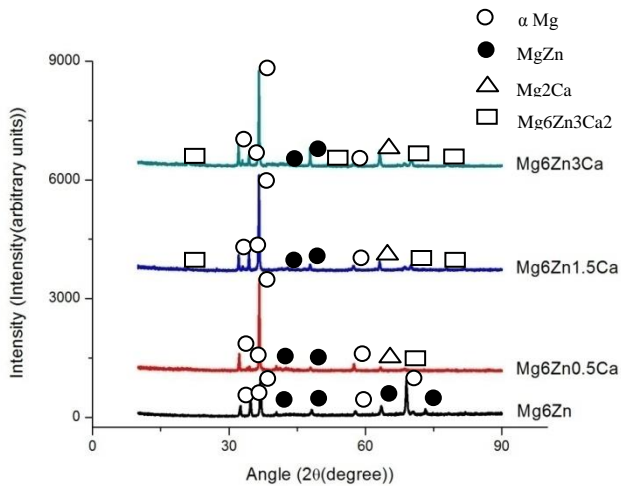
Pengujian yang dilakukan adalah uji struktur mikro, identifikasi fasa, komposisi fasa, ketahanan termal, dan kekerasan. Pengujian struktur mikro menggunakan Metallurgical Microscope OLYMPUS BX51M-RF S/N 4K09974 dengan perbesaran dari 50 kali hingga 1000 kali. Proses *grinding*, *polishing*, dan *etching* dilakukan agar struktur mikro dapat terlihat saat pengujian. Larutan etsa yang digunakan adalah 6 gram asam pikral, 5 ml asam asetat, 10 ml aquades dan 100 ml alkohol 96% berdasarkan ASTM

E-407. Pengujian identifikasi fasa menggunakan PANalytical X-Ray Diffraction untuk mengetahui fasa yang terkandung dalam paduan dengan sudut 2θ. Komposisi fasa diperoleh menggunakan Scanning Electron Microscope – Energy Dispersive X-Ray dengan perbesaran yang 50 hingga 2500 kali serta *mapping* untuk mengetahui persebaran unsurnya. Pengujian ketahanan termal menggunakan Differential Scanning Calorimetry – Thermo Gravimetry Analysis Mettler Toledo dengan temperatur 340°C. Pengujian kekerasan menggunakan Universal Hardness Tester HBRV-187.5A S/N 06000060 dengan metode Brinell. Indentor yang digunakan adalah bola baja dengan diameter 2,5 mm dan pembebanan 62,5 kg serta waktu indentasi 10 detik.

### III. HASIL DAN DISKUSI

#### A. Hasil Pengujian Identifikasi Fasa

Pola hasil pengujian identifikasi fasa ditunjukkan sebagaimana pada gambar 1.



Gambar 1. Hasil identifikasi fasa paduan

Berdasarkan hasil yang didapatkan, dapat diketahui bahwa paduan awal  $Mg_6Zn$  mengandung fasa  $\alpha$  Mg dan  $MgZn$  yang sesuai dengan fasa yang terdapat pada diagram kesetimbangan. Dengan adanya penambahan kalsium, fasa  $Mg_2Ca$  dan fasa terner  $Mg_6Zn_3Ca_2$  ditemukan dalam paduan, namun keberadaan fasa  $MgZn$  semakin berkurang. Munculnya fasa  $Mg_2Ca$  dalam paduan juga dialami oleh Jin Shang Zhang dkk. yang menemukan fasa tersebut ketika melakukan investigasi paduan dasar Mg-RE dengan penambahan kalsium [4]. Pada paduan  $Mg_6Zn_{0.5}Ca$ , fasa terner  $Mg_6Zn_3Ca_2$  mulai terlihat dan semakin banyak ditemukan pada penambahan lebih banyak kalsium sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh K. Kubok dkk. yang juga menemukan fasa terner  $Mg_6Zn_3Ca_2$  pada sistem paduan Mg-Zn-Ca dan Zhou Tao dkk. namun menggunakan pendinginan cepat pada proses pemaduan sistem paduan Mg-Zn-Ca [3]-[6].

#### B. Hasil Pengujian Komposisi Kimia

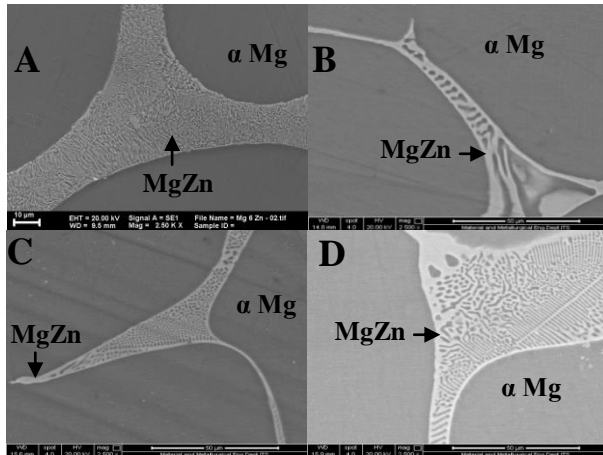
Hasil pengujian komposisi kimia dengan EDX (Tabel 1) menunjukkan paduan  $Mg_6Zn$  menghasilkan fasa primer dan sekunder yang sesuai dengan komposisi pada diagram kesetimbangan Mg-Zn. Kedua fasa yang terbentuk tersebut adalah larutan padat magnesium dan senyawa intermetalik  $MgZn$ . Paduan dengan penambahan kalsium memiliki komposisi fasa primer sesuai dengan fasa  $\alpha$  Mg karena jumlah unsur zinc dan kalsium merupakan komposisi terarut dalam magnesium. Perbedaan jari-jari atom ketiga unsur tersebut tidak lebih dari 15%, maka dari itu larutan padat terbentuk secara substitusional. Komposisi fasa sekunder paduan menunjukkan adanya fasa terner karena terdapat tiga unsur yang menyusun komposisi tersebut. Komposisi yang melebihi batas kelarutan zinc dan kalsium dalam magnesium menunjukkan kemungkinan ketiga unsur tersebut membentuk senyawa intermetalik biner ataupun terner. Hasil identifikasi fasa dengan XRD menemukan fasa  $MgZn$ ,  $Mg_2Ca$ , dan  $Mg_6Zn_3Ca_2$  yang mungkin terbentuk dengan komposisi tersebut. Terbentuknya senyawa intermetalik diawali pada batas butir karena energi pada daerah batas butir relatif tinggi daripada di daerah butir sehingga menyebabkan daerah batas butir menjadi lebih reaktif daripada di butir. Energi pada batas butir relatif tinggi karena batas butir adalah daerah yang sangat tidak stabil dan batas butir merupakan daerah pertemuan kristal-kristal atom dengan orientasi yang berbeda atau acak.

Tabel 1. Komposisi unsur berbagai paduan (a). Primary Phase (b). Secondary Phase

Paduan	Element	(a) Primary Phase		(b) Secondary Phase	
		Wt.%	At.%	Wt.%	At.%
$Mg_6Zn$	Mg	93,26	97,38	51,46	74,04
	Zn	6,74	2,62	48,54	25,96
	Ca	0	0	0	0
$Mg_6Zn_{0.5}Ca$	Mg	94,16	97,63	72,91	86,69
	Zn	5,34	2,06	22,32	9,87
	Ca	0,49	0,31	4,76	3,44
$Mg_6Zn_{1.5}Ca$	Mg	94,79	97,82	71,46	85,4
	Zn	4,48	1,72	21,72	9,65
	Ca	0,77	0,46	6,82	4,94
$Mg_6Zn_3Ca$	Mg	94,43	97,74	71,96	85,88
	Zn	5,09	1,96	22,05	9,79
	Ca	0,48	0,3	5,98	4,33

Senyawa intermetalik  $MgZn$ ,  $Mg_2Ca$ , dan  $Mg_6Zn_3Ca_2$  dapat terbentuk karena jumlah unsur Zn dan Ca dalam paduan melebihi batas kemampuan larut padat fasa  $\alpha$  Mg. Akibatnya, unsur Zn dan atau Ca bereaksi dengan Mg membentuk senyawa  $MgZn$ ,  $Mg_2Ca$ , atau  $Mg_6Zn_3Ca_2$ . Semakin banyak kandungan Ca yang ditambahkan akan membuat fasa  $Mg_6Zn_3Ca_2$  semakin banyak karena semakin banyak pula Ca yang berikatan dengan Mg dan Zn yang disebabkan batas

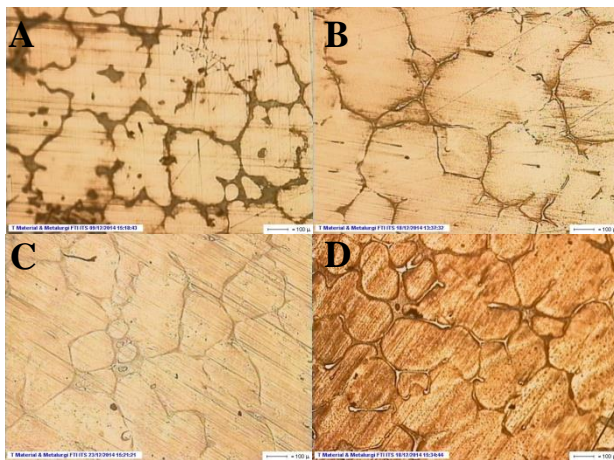
kemampuan larut yang tetap. Hal tersebut terlihat dari pola hasil difraksi sinar x yang menemukan bahwa senyawa  $Mg_6Zn_3Ca_2$  paling banyak bersesuaian pada paduan dengan penambahan 3% Ca. Daerah gelap pada hasil pengujian menggunakan SEM (Gambar 2) menunjukkan fasa  $\alpha$  Mg, sedangkan daerah terang menunjukkan fasa MgZn.



Gambar 2. Struktur mikro hasil SEM paduan  $Mg_6Zn$  dengan penambahan (a). 0 wt.% Ca (b). 0,5 wt.% Ca (c). 1,5 wt.% Ca (d). 3 wt.% Ca dengan perbesaran 2500 kali

**C. Hasil Pengujian Struktur Mikro**

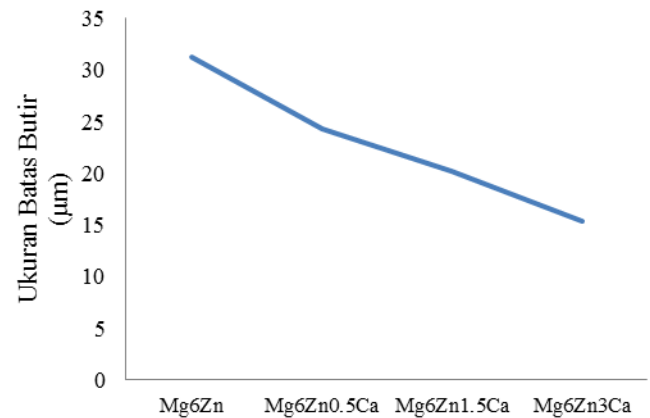
Gambar 3 menunjukkan hasil pengujian struktur mikro yang menyatakan bahwa terjadi penghalusan butir dengan adanya penambahan Ca. Semakin banyak kandungan Ca dalam paduan mengakibatkan semakin banyaknya fasa sekunder dan ukurannya semakin mengecil.



Gambar 3. Struktur mikro paduan  $Mg_6Zn$  dengan penambahan (a). 0 wt.% Ca (b). 0,5 wt.% Ca (c). 1,5 wt.% Ca (d). 3 wt.% Ca dengan perbesaran 50 kali

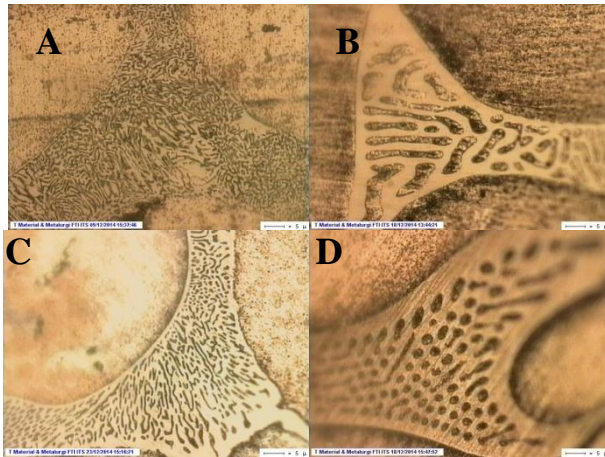
Pengukuran batas butir dilakukan menggunakan SEM yang menunjukkan ukuran terkecil pada paduan dengan penambahan 3 wt.% Ca. Grafik hasil pengukuran ditunjukkan dalam Gambar 4 dimana menyatakan rata-rata ukuran batas butir yang tersebar dalam struktur paduan. Meningkatnya jumlah fasa sekunder disebabkan karena kandungan kalsium yang relatif tinggi meningkatkan energi dalam. Energi dalam

yang tinggi akan memacu mempercepat pengintian butir sehingga menyebabkan butir yang terbentuk semakin banyak dan besaran butir menjadi turun atau mengecil. Hal tersebut membuat jumlah butiran semakin banyak namun ukurannya menghalus. Fraksi volume dari senyawa intermetalik yang terbentuk semakin besar karena jumlahnya yang meningkat [4]. Diyakini bahwa penambahan kalsium pada paduan yang membuat proses penghalusan butir terjadi. Oleh karena itu, dimungkinkan bahwa kalsium merupakan *grain refiner* pada sistem paduan Mg-Zn [3].



Gambar 4. Grafik hasil pengukuran batas butir berbagai paduan

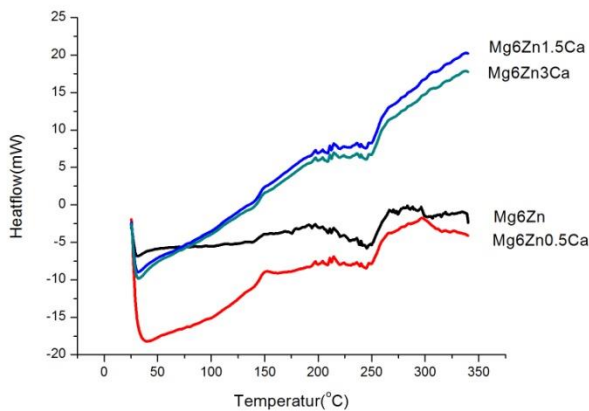
Gambar 5 merupakan hasil struktur mikro paduan dengan perbesaran 1000 kali. Dapat dilihat bahwa pada semua paduan terbentuk struktur lamel yang terbentuk dalam fasa sekunder. Struktur lamel pada paduan awal dihasilkan karena magnesium dalam paduan menguap ketika proses pengecoran berlangsung. Hal tersebut membuat komposisi zinc bertambah sehingga bergeser ke sebelah kanan pada diagram kesetimbangan Mg-Zn. Paduan  $Mg_6Zn_{0,5}Ca$  memiliki struktur yang kasar yaitu bentuk daerah gelap yang memanjang, sama halnya pada penelitian Wan Xiao Feng dkk.. yang menyebutkan bahwa dengan meningkatnya penambahan kalsium pada paduan maka akan terdeteksi struktur eutektik lamelar kasar [4]. Semakin besar kandungan kalsium, struktur akan berubah bentuk menjadi semakin bulat dan lebih kecil dari sebelumnya.



Gambar 5. Struktur mikro paduan Mg6Zn dengan penambahan (a). 0 wt.% Ca (b). 0,5 wt.% Ca (c). 1,5 wt.% Ca (d). 3 wt.% Ca dengan perbesaran 1000 kali

**D. Hasil Pengujian Ketahanan Termal**

Hasil pengujian ketahanan termal menggunakan *Differential Scanning Calorimetry- Thermo Gravimetry Analysis* dinyatakan dalam Gambar 6 dan Gambar 7.



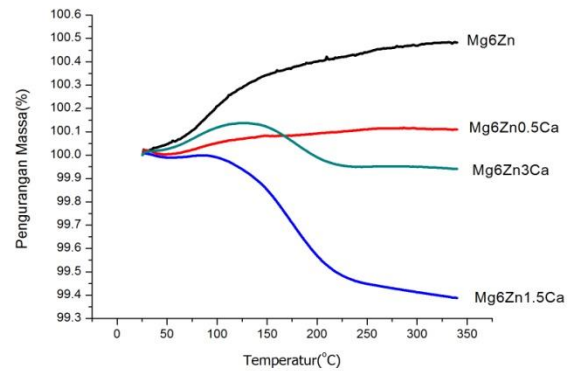
Gambar 9. Grafik hasil pengujian *Differential Scanning Calorimetry*

Pengujian DSC dan TGA menghasilkan data yang saling berhubungan. Data yang tercantum pada hasil DSC yaitu perubahan *heatflow* memberikan respon terhadap data TGA yang dihasilkan yaitu perubahan massa yang terjadi. Grafik hasil TGA paduan Mg6Zn menunjukkan adanya penambahan massa sebesar 0,45% pada temperatur 250 C. Apabila disesuaikan dengan grafik DSC, gradien tertinggi juga terdapat pada temperatur 250 C. Hal tersebut membuktikan bahwa pada temperatur 250 C terjadi aktivitas pada paduan. Reaksi tersebut dimulai pada temperatur 125 C yang mengakibatkan paduan mengalami penambahan massa. Adanya penambahan massa kemungkinan besar dikarenakan proses pemanasan ketika melakukan pengujian berada pada lingkungan nitrogen. Paduan magnesium mudah bereaksi dengan nitrogen pada temperatur tinggi membentuk senyawa *nitride* yaitu Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Maka dapat disimpulkan bahwa paduan Mg<sub>6</sub>Zn memiliki kestabilan termal yang buruk karena adanya nilai gradien yang besar dimulai pada temperatur 125 C.

Paduan Mg<sub>6</sub>Zn<sub>0,5</sub>Ca memiliki respon yang sama dengan paduan sebelumnya. Pada grafik TGA, terlihat massa paduan mengalami kenaikan namun dengan prosentase kecil (hanya sekitar 0,1%). Perubahan massa terjadi mulai pada temperatur 100 C namun nilainya sangat kecil. Apabila disesuaikan dengan grafik DSC, terjadi aktivitas pada temperatur dibawah 50 C. Namun hal tersebut dapat diabaikan karena temperatur tersebut masih sangat rendah dan dirasa tidak ada pengaruh apapun pada paduan. Aktivitas lain terjadi pada temperatur sekitar 250 C dan 315 C dilihat dari grafik DSC. Reaksi yang terjadi pada paduan menyebabkan penambahan massa apabila dilihat berdasarkan grafik TGA. Namun penambahan massa tersebut sangat kecil nilainya pada kedua temperatur diatas. Dapat disimpulkan bahwa paduan Mg<sub>6</sub>Zn<sub>0,5</sub>Ca memiliki kestabilan termal yang lebih baik karena tidak adanya nilai gradien yang besar.

Respon perubahan massa yang diberikan paduan Mg<sub>6</sub>Zn<sub>1,5</sub>Ca berbeda dengan paduan sebelumnya. Paduan ini mengalami penurunan massa dengan jumlah cukup besar dimulai pada temperatur 125 C. Berkurangnya massa tersebut diduga disebabkan karena adanya transformasi fasa. Hasil pengujian XRD yang dilakukan pada sampel setelah pengujian DSC TGA menyatakan bahwa hampir semua fasa dalam paduan bertransformasi menjadi α Mg. Peak yang menunjukkan pengurangan massa tersebut memiliki gradien yang besar sehingga dapat disimpulkan paduan memiliki kestabilan yang kurang baik.

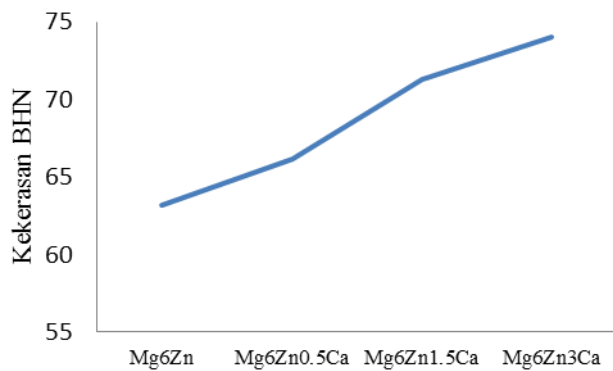
Paduan dengan penambahan 3% kalsium menggambarkan kestabilan yang kurang baik karena adanya gradien pada peak ketika temperatur mencapai 125 C. Paduan tersebut kembali menunjukkan ketidakstabilan pada temperatur 160 C. Nilai perubahan massa tersebut tidak lebih dari 0,05% dari massa awal. Hasil XRD paduan ini setelah mengalami pengujian DSC TGA dan menunjukkan bahwa terjadi transformasi fasa dari fasa solid yang ada menjadi larutan padat α Mg.



Gambar 10. Grafik hasil pengujian *Thermo Gravimetry Analysis*

**E. Hasil Pengujian Kekerasan**

Grafik pada gambar 11 menunjukkan kenaikan kekerasan yang dialami oleh masing-masing paduan.



Gambar 11. Grafik hasil uji kekerasan berbagai paduan

Dalam grafik diatas ditunjukkan bahwa paduan dengan penambahan kalsium akan mengalami kenaikan kekerasan dan akan semakin meningkat dengan semakin banyak penambahan kalsium. Kekerasan tertinggi didapatkan pada paduan dengan penambahan 3 wt.% Ca dengan nilai kekerasan 74,05 BHN. Hal tersebut dapat dikaitkan dengan perubahan mikrostruktur yang dialami oleh paduan. Paduan Mg<sub>6</sub>Zn memiliki nilai kekerasan paling rendah karena memiliki butiran yang lebih kasar. Butiran yang semakin halus akan mencegah terjadinya slip sehingga kekerasannya akan meningkat. Fasa sekunder yang semakin banyak juga berpengaruh terhadap kenaikan kekerasan. Seperti penelitian yang dilakukan oleh Jin Shang Zang dkk.yang menyatakan bahwa butiran yang halus akan mencegah slip dan meningkatkan konsentrasi tegangan [5]. Selain itu, terbentuknya fasa terner juga berpengaruh terhadap naiknya kekerasan paduan. Hal tersebut diungkapkan oleh K. Kubok dkk. dalam penelitiannya mengenai efek penambahan kalsium terhadap sistem paduan Mg-Zn-Ca. Pengujian *microhardness* yang dilakukan menyatakan bahwa kekerasan yang meningkat disebabkan oleh adanya fasa terner Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> dan semakin banyak kandungan fasa tersebut pada paduan akan semakin meningkatkan kekerasannya [3]. Namun, banyaknya fasa biner Mg<sub>2</sub>Ca yang ditemukan pada paduan dengan penambahan kalsium tidak berpengaruh banyak terhadap kekerasan dari paduan seperti yang dinyatakan oleh B. Langelier dkk. dalam penelitiannya bahwa kehadiran fasa Mg<sub>2</sub>Ca tidak memiliki pengaruh yang signifikan terhadap peningkatan kekerasan paduan [7].

#### IV. KESIMPULAN/RINGKASAN

Dari proses pengecoran paduan Mg<sub>6</sub>Zn<sub>x</sub>Ca (x=0,5; 1,5; 3) dan pengujian yang telah dilakukan pada penelitian ini dapat ditarik kesimpulan bahwa :

1. Fasa yang terbentuk dalam paduan awal adalah  $\alpha$  Mg dan MgZn. Dengan penambahan kalsium, terbentuk fasa Mg<sub>2</sub>Ca dan fasa terner Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> dalam paduan.
2. Ketahanan termal paduan paling baik dihasilkan pada penambahan 3% kalsium karena tidak terdapat nilai gradien yang besar.
3. Adanya fasa terner Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca<sub>2</sub> membuat kekerasan paduan meningkat. Kekerasan tertinggi diperoleh pada paduan Mg<sub>6</sub>Zn<sub>3</sub>Ca dengan nilai 74,05 BHN.

#### DAFTAR PUSTAKA

- [1] A. Luo and T. Shinoda. *Magnesium alloy having superior elevated-temperature properties and die castability*. US Patent 5, 855, 697; Imra America, Inc: 1999.
- [2] I. A. Anyanmu. *Heat resistance of Mg-Zn-Al-Ca alloy castings*. Mater Sci Forum (2000) 350-351.
- [3] K. Kubok, L. Litynska-Dobrzynka, J. Wojewoda-Budka, A. Goral, A. Debski, "Investigation of structures in as-cast alloys from the Mg-Zn-Ca System". Institute of Metallurgy and Materials Science Polish Academy of Science, Reymonta 25, 30-059 Krakow, Poland, Vol. 58 (2013) 330-332.
- [4] W. X. Feng, S. Yang-shan, X. Feng, B. Jing, T. Wei-jian, "Microstructure and mechanical properties of ZA62 based magnesium alloys with calcium addition", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 20 (2010) 757-762.
- [5] J.-s. Zhang, Y. Sun, W.-l. Cheng, Z.-p. Que, Y.-m. Li, L. Liushan, "The effect of Ca addition on microstructures and mechanical properties of Mg-RE based alloys", *Journal of Alloy and Compound* 554 (2013) 110-114.
- [6] Z. Tao, C. Ding, C. Zhen-hua, "Microstructures and properties of rapidly solidified Mg-Zn-Ca alloys", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 18 (2008) 101-106.
- [7] B. Langelier, X. Wang, S. Esmaeili, "Evolution of precipitation during non-isothermal ageing of an Mg-Ca-Zn alloy with high Ca content", *Materials Science and Engineering A* 538 (2012) 246-251.