

SUBSTITUSI BUFFER ASAM BORAT OLEH ASAM SITRAT LOKAL DALAM ELEKTROLIT WATTS UNTUK ELEKTROPLATING NIKEL PADA BAJA KARBON RENDAH

Dewi Idamayanti

Jurusan Pengecoran Logam, Politeknik Manufaktur Negeri Bandung
Jl. Kanayakan 21-Dago, Bandung-40135
Phone/fax : 022-2500241/0222502649
E-mail : dewi@polman-bandung.ac.id

Abstrak

Elektroplating nikel pada baja karbon rendah dilakukan untuk meningkatkan sifat permukaan baja terutama ketahanan korosinya, umumnya dalam media elektrolit Watts yang mengandung ion nikel dengan buffer asam borat. Asam borat selain dapat menyangga pH juga mempengaruhi sifat deposit tetapi penggunaannya sudah dilarang karena bersifat toksik. Penelitian fokus mempelajari pengaruh buffer asam sitrat dalam elektrolit Watts untuk elektroplating nikel pada permukaan baja sebagai pengganti asam borat yang umum digunakan pada industri elektroplating nikel. Proses elektroplating nikel dilakukan pada suhu 50°C, pH 4, rapat arus 0,17 A/cm² selama 5 menit. Deposit nikel yang dihasilkan dari buffer asam sitrat dibandingkan terhadap asam borat mengalami peningkatan kekerasan sampai 431 VHN, tetapi deposit cenderung getas dan menghasilkan banyak porositas. Hasil SEM menunjukkan morfologi permukaan deposit nikel mengalami penghalusan butir akibat pengaruh buffer asam sitrat. Penambahan surfaktan sodium lauril sulfat dalam elektrolit Watts-sitrat dapat mereduksi porositas pada deposit nikel, meningkatkan keuletan, cenderung meningkatkan kekerasan deposit sampai 482 VHN dan mempengaruhi pola pertumbuhan butir deposit nikel. Deposit nikel menunjukkan ketahanan korosi yang baik dalam lingkungan kabut garam NaCl 3,5 %. Hasil penelitian menunjukkan bahwa asam sitrat dapat menggantikan asam borat dalam elektrolit Watts, tampilan dan sifat deposit nikel akan lebih baik bila ditambahkan aditif sodium lauril sulfat.

Kata kunci : *elektroplating nikel, elektrolit Watts, buffer asam sitrat, sodium lauril sulfat*

1. Pendahuluan

Elektroplating nikel banyak diaplikasikan dalam bidang teknik seperti bidang otomotif, mesin-mesin industri, dll., bertujuan untuk meningkatkan sifat mekanik permukaan, meningkatkan nilai dekoratif, dan ketahanan korosi logam substrat seperti baja. Baja merupakan material logam yang paling banyak digunakan pada aplikasi teknik tetapi ketahanan korosinya sangat rendah. Pelapisan nikel pada permukaan baja akan meningkatkan ketahanan korosi baja terhadap lingkungan. Nikel adalah salah satu logam yang banyak dipilih karena ketahanan korosinya sangat baik. Apalagi kombinasi nikel dengan krom semakin meningkatkan ketahanan korosinya dan tampilan deposit.

Kehadiran Buffer dalam elektrolit untuk aplikasi elektroplating memegang peranan yang sangat penting. Selain berfungsi sebagai penyangga pH, buffer pun akan mempengaruhi

tampilan deposit. Beberapa buffer seperti asam borat memberikan efek penurun tegangan permukaan sehingga meminimalisir adanya gas/udara yang teradsorpsi pada permukaan logam substrat.

Dalam elektroplating nikel, elektrolit yang populer digunakan adalah elektrolit Watts terdiri dari NiCl₂, NiSO₄ sebagai sumber ion nikel dan asam borat (H₃BO₃) sebagai buffer. Asam borat juga dapat mempengaruhi keuletan dan kehalusan deposit nikel [1]. Namun asam borat memiliki efek toksik terhadap lingkungan. Selain itu asam borat dengan kemurnian teknis relatif sulit diperoleh dan sangat ketat penjualannya akibat isu penyalahgunaan asam borat sebagai bahan dasar pengawet makanan. Beberapa penelitian sudah dilakukan terkait dengan substitusi asam borat. Salah satunya menggunakan asam sitrat [2] dan natrium sitrat [1]. Selain harga asam sitrat lebih murah dari asam borat, asam sitrat merupakan produk industri lokal dan tidak memberikan efek toksik.

Penelitian Doi dan Mizumoto[2] menunjukkan bahwa buffer dari asam sitrat meningkatkan kekerasan deposit nikel pada substrat tembaga sampai 450 VHN. Pada penelitian ini mengkaji substitusi buffer asam borat dengan asam sitrat lokal terhadap karakteristik deposit nikel yang dihasilkan pada substrat baja karbon rendah dan menganalisis pengaruh penggunaan surfaktan natrium lauril sulfat terhadap pengendalian porositas pada deposit nikel.

2. Tinjauan Pustaka

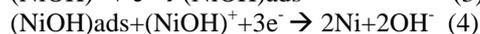
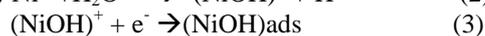
2.1 Mekanisme pembentukan deposit

Reaksi pembentukan deposit nikel pada katoda secara umum dituliskan sebagai berikut:

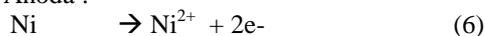


Mekanisme reaksi yang terjadi pada katoda berdasarkan hasil analisis dengan metode *electrochemical impedance spectroscopy*:

Katoda



Anoda :



Mekanisme proses pembentukan deposit melalui beberapa tahap sesuai dengan gambar 1:

- Ion kompleks logam atau ion kompleks pelarut dalam elektrolit berdifusi menuju katoda melewati *diffusion layer* dan *electrical double layer* lalu didepositkan sebagai *adion* (*adsorbed ion*) pada sisi aktif substrat. Sisi aktif termasuk permukaan yang datar, tepi, sudut, celah atau lubang
- Adion* berdifusi melintasi permukaan sampai bertemu dengan sisi lain yang tumbuh selanjutnya terjadi dehidrasi atau desorpsi
- Tahap transfer atau difusi lanjutan dapat terjadi pada daerah sudut atau pada vakansi atau bersenyawa dengan *adion* lain, disertai dengan dehidrasi sehingga sempurna bersenyawa dengan ion lain (dan elektron) dan menjadi bagian logam yang bergabung dalam struktur kristal

2.2 Pengaruh aditif dalam elektrolit

Pengaruh zat aditif terhadap struktur deposit nikel dari larutan Watts dengan buffer asam sitrat sudah diteliti oleh Doi dan Mizumoto. Adanya *brightener* menghasilkan struktur laminar sebagai akibat dari kodeposisi sulfur.

Bila elektrolit hanya digunakan nikel sulfat saja, deposit yang dihasilkan hitam dan kasar. Kehadiran ion sitrat memperbaiki tampilan dan daya lekat deposit. Hasil pengujian kualitatif seperti *scrubbing*, *bending* dan *heat/quenched* tidak menghasilkan pengelupasan deposit nikel dari logam substrat. Pengaruh ion sitrat pun dapat menghasilkan butir halus yang tumbuh menyerupai pola *cauli flower*. Morfologi permukaan deposit menunjukkan akumulasi dari *fine spherical deposits* yang padat. Melalui analisis *x-ray diffractometry* deposit nikel mempunyai struktur kristal *face-centered cubic* yang mengalami perubahan orientasi pertumbuhan kristal (111), (200), (220) [1].

3. Metodologi Penelitian

3.1 Material

Anoda nikel murni berukuran 2 x 5 cm² tebal 2mm, Katoda pelat baja karbon rendah 2 x 3 cm² tebal 2 mm, dihaluskan dengan mesin gerinda N6 setara dengan ampelas ukuran 1000 dan dipoles. Lemak pada permukaan baja dibersihkan dengan trikloroetilen (*degreasing*) sedangkan residu oksida menggunakan HCl 10% (*pickling*).

Komposisi baja diuji dengan *optical emission spectrometer* model ARL diperoleh komposisi sebagai berikut :

Tabel 1. Komposisi baja karbon rendah

Unsur	%	Unsur	%
C	0,03831	Cu	0,13917
Si	0,01278	W	0,00110
S	0,00591	Ti	0,00177
P	0,00704	Sn	0,01115
Mn	0,14799	Al	0,03201
Ni	0,04849	Pb	0,00130
Cr	0,03557	Zn	0,00563
Mo	0,00129	Fe	Balanced

Komposisi Elektrolit Watts mengacu pada penelitian Doi dan Mizumoto[2], NiCl₂·6H₂O 45g/L, NiSO₄·6H₂O 280g/L, Asam sitrat 17 g/L, penambahan surfaktan mengacu pada penelitian Burzynska[3] menggunakan sodium lauril sulfat 0,08 g/L.

Asam sitrat diperoleh dari brataco yang diproduksi oleh industri lokal.

3.2 Kondisi Operasi

Kondisi operasi dilakukan pada pH 4 (diatur dengan NaOH 40%), suhu 50°C, rapat arus 0,17 A/cm² dan waktu plating 5 menit.

Selama proses elektroplating, elektrolit dihomogenkan dengan *magnetic stirrer*

Data hasil penelitian diperoleh dari :

1. Proses elektroplating dengan elektrolit Watts-buffer asam sitrat.
2. Proses elektroplating dengan elektrolit Watts-buffer asam sitrat dan surfaktan natrium lauril sulfat.
3. Proses elektroplating seperti pada percobaan 1 dan 2 tetapi menggunakan buffer asam borat (40 g/L) sebagai data pembanding dengan kondisi operasi yang sama seperti buffer asam sitrat.

3.3 Karakterisasi

Karakterisasi terhadap deposit dilakukan pengamatan permukaan secara makro, pengujian kekerasan dengan *microvickers* beban 50 gf, morfologi permukaan dengan SEM, uji bending untuk menguji daya rekat deposit secara kualitatif, pengukuran ketebalan yang terintegrasi pada alat *microvickers* dan pengujian ketahanan korosi deposit dalam lingkungan kabut garam NaCl 5% pada suhu 35°C.

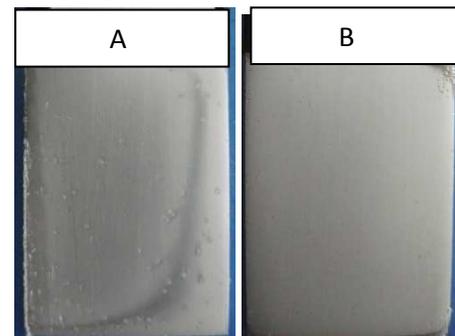
4. Hasil dan Pembahasan

4.1 Pengaruh asam sitrat terhadap tampilan dan karakteristik deposit nikel

Dalam proses elektroplating, buffer dalam elektrolit tidak hanya berfungsi menjaga kestabilan pH tetapi ikut mempengaruhi kecepatan deposisi [4]. Penelitian ini fokus pada mempelajari karakteristik buffer asam sitrat sebagai pengganti asam borat yang biasa dipakai pada industri elektroplating nikel. Asam sitrat dalam larutan elektrolit Watts dapat berperan sebagai buffer melalui pembentukan natrium sitrat hasil netralisasi asam sitrat oleh NaOH. Asam sitrat pun mempunyai kapasitas sebagai zat pengkhelat (pembentuk senyawa kompleks). Ion sitrat dalam elektrolit bereaksi dengan ion nikel menghasilkan senyawa kompleks (NiCit^-) yang akan teradsorpsi pada permukaan baja sebagai katoda. Adsorpsi kompleks nikel ini selanjutnya berkontribusi pada proses electrodeposisi dan pembentukan kristal deposit nikel. Selain kompleks nikel-sitrat (NiCit^-), ion sitrat pun akan ikut teradsorpsi pada baja dan menghalangi sisi aktif pada saat *discharge* Ni^{2+} menjadi Ni *adatom*. Dari mekanisme tersebut maka sangat mungkin buffer sitrat digunakan untuk menggantikan asam borat. [1].

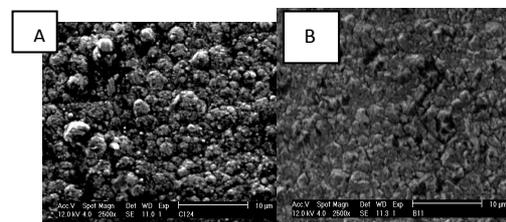
Dari pengamatan makro terlihat deposit nikel dari buffer asam sitrat menghasilkan lebih banyak porositas (gambar 1). Porositas disebabkan oleh adsorpsi gas pada permukaan baja sehingga menghalangi deposisi dan pertumbuhan deposit nikel pada baja. Daerah gas inilah yang akhirnya menghasilkan porositas atau *pitting*.

Permukaan deposit tampak kusam (*dull bright*), terdapat sedikit daerah *semibright* pada deposit Watts-sitrat sementara pada deposit Watts-borat tampak *dull bright* merata.



Gambar 1. Pengamatan makro deposit nikel dari buffer sitrat (A) dan borat (B).

Dari hasil analisis *scanning electron microscopy* terlihat bahwa morfologi permukaan deposit nikel dari buffer asam sitrat menghasilkan butir yang sangat halus (gambar 2). Butir halus ini seperti bola, bertumpuk menyerupai pola "bunga kol". Bila dibandingkan dengan deposit nikel dari buffer asam borat, terlihat bahwa kehadiran buffer asam sitrat dapat menghasilkan butir deposit yang lebih halus dan lebih padat. Pada proses electrodeposisi salah satu cara untuk menghasilkan struktur material dalam skala nanokristalin yaitu dengan menggunakan sodium sitrat dan aditif organik[5].



Gambar 2. SEM morfologi deposit nikel dari buffer sitrat (A) dan borat (B).

Kehalusan butir ini akan meningkatkan kekerasan deposit nikel dari Watts-sitrat seperti yang terlihat pada tabel 2. Peningkatan kekerasan sesuai persamaan *hall patch*, yaitu penurunan ukuran butir akan meningkatkan kekerasannya, walaupun persamaan *hallpatch*

ini hanya berlaku untuk penurunan ukuran butir yang tidak terlalu ekstrim[6].

Meningkatnya kekerasan deposit nikel dapat disebabkan oleh beberapa hal yaitu

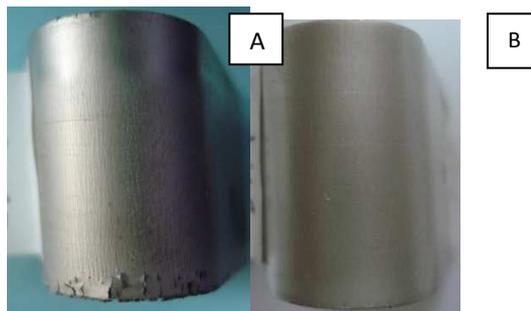
1. kehadiran asam sitrat mengkomplekskan nikel dan menghalangi sisi aktif saat *discharging* adatom nikel sehingga pertumbuhan deposit terhambat dan *adatom* nikel akan melakukan pengintian yang baru dan menghasilkan butir yang halus (*grain refinement*).
2. Adanya kandungan karbon pada asam sitrat dapat ikut terendapkan (kodeposisi) pada baja sehingga ikut menguatkan deposit nikel (*solid solution strengthening*). Namun analisis ini perlu diperkuat dengan analisis karbon pada deposit. Menurut Bicelli[7], dimensi dan distribusi butir dipengaruhi oleh aditif organik melalui adsorpsi spesies organik pada substrat. Biasanya pada elektrolit yang mengandung sitrat tinggi menyumbangkan kodeposisi atom C, H, dan O. Penurunan ukuran butir pun dipengaruhi oleh meningkatnya konsentrasi asam sitrat[7].
3. Adanya difusi hidrogen pada deposit menghasilkan senyawa logam hidrida. Biasanya akan membuat deposit menjadi lebih getas[8].

Tabel 2. Pengaruh komposisi elektrolit terhadap kekerasan deposit nikel

Elektrolit Watts	Kekerasan deposit nikel, VHN	
	Borat	Sitrat
Buffer tanpa surfaktan	275	431
Buffer+surfaktan Sodium lauril sulfat	328	482

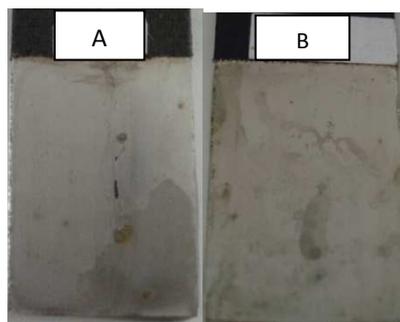
Daya rekat deposit diuji secara kualitatif menggunakan uji *bending*. Nikel yang sudah didepositkan pada baja ditebuk sampai 180°. Pada gambar 3 terlihat, lapisan deposit nikel relatif kuat menempel pada baja. Deposit nikel dari Watts-sitrat cenderung lebih getas tetapi itupun hanya mengalami retak di bagian tepi karena terdapat konsentrasi tegangan dan lapisan deposit yang lebih tebal. Sebaliknya, deposit nikel dari Watts-borat lebih ulet dan tidak terlihat adanya retak tepi.

Meningkatnya kekerasan deposit nikel dari Watts-sitrat diikuti meningkatkan kegetasannya.



Gambar 3. Hasil uji *bending* deposit nikel dengan buffer sitrat (A) dan borat (B)

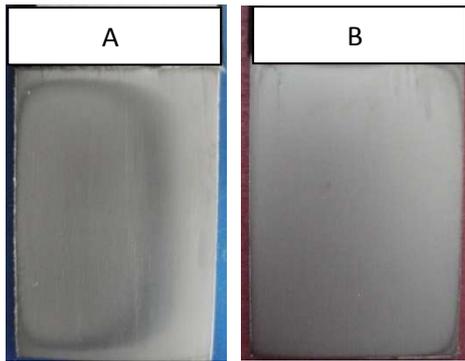
Ketahanan korosi deposit nikel diuji pada lingkungan kabut garam NaCl 5 % selama 72 jam pada suhu 35°C. Setelah terpapar kabut garam tampak deposit tidak mengalami korosi yang berarti karena tidak mengalami penurunan berat. Deposit nikel dari Watts-sitrat maupun Watts-borat relatif tahan korosi dalam lingkungan NaCl. Daerah yang terdapat porositas tampak sedikit terbentuk korosi seperti pada deposit dari Watts-sitrat (gambar 4A).



Gambar 4. Hasil uji korosi deposit nikel dengan buffer sitrat (A) dan borat (B).

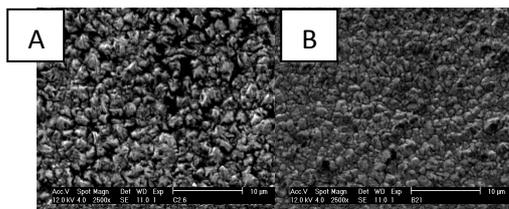
4.2 Pengaruh sodium lauril sulfat terhadap tampilan dan karakteristik deposit

Sodium lauril sulfat merupakan surfaktan anionik yang digunakan sebagai *wetting agent*. Jumlah yang ditambahkan dalam elektrolit Watts-sitrat dan Watts-borat 0,08 g/L mengacu pada penelitian Burzynska dan Rudnik[3]. Adanya Sodium lauril sulfat menurunkan tegangan permukaan baja sehingga menghalangi adsorpsi gas hidrogen atau gelembung udara yang menyebabkan porositas. Dapat dilihat pada gambar 5 deposit bebas porositas dan halus. Dalam hal ini, penggunaan sodium lauril sulfat efektif untuk meniadakan porositas.



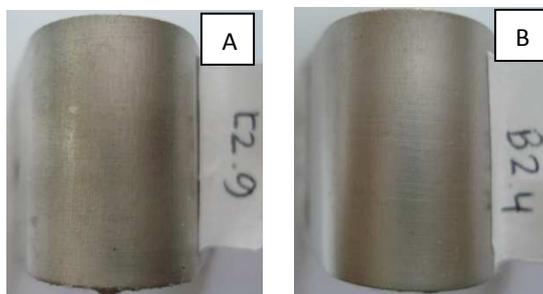
Gambar 5. Pengaruh sodium lauril sulfat terhadap pengamatan makro deposit nikela dari buffer sitrat (A) dan borat (B).

Dari hasil SEM (gambar 6) terlihat bahwa adanya sodium lauril sulfat mempengaruhi pola butiran deposit nikela dari Watts-sitrat. Pengaruh aditif sodium lauril sulfat juga akan mempengaruhi adsorpsi spesies organik pada permukaan baja dan akan mempengaruhi proses deposisi nikela.



Gambar 6. SEM morfologi deposit nikela akibat pengaruh sodium lauril sulfat dengan buffer sitrat (A) dan borat (B).

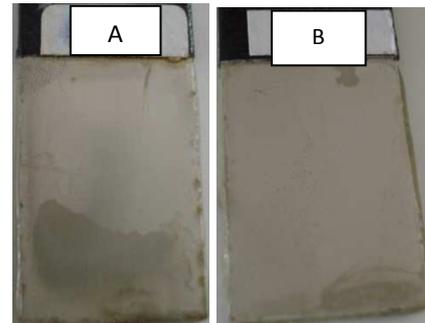
Kontribusi sodium lauril sulfat dapat dilihat pengaruhnya terhadap kekerasan deposit nikela yang cenderung meningkat seperti pada tabel 2. Peningkatan kekerasan ini diduga ada kodeposisi atom C, H atau O dari sodium lauril sulfat yang menyebabkan *solid solution strengthening*.



Gambar 7. Pengaruh sodium lauril sulfat terhadap hasil uji *bending* deposit nikela dengan buffer sitrat (A) dan borat (B).

Pengaruh sodium lauril sulfat pun meningkatkan keuletan deposit nikela. Pengaruhnya cukup signifikan terlihat pada deposit nikela dari Watts-sitrat (gambar 7A).

Tidak terlihat adanya retak tepi terkecuali pada bagian bawah lipatan tekukan.



Gambar 8. Pengaruh sodium lauril sulfat terhadap hasil uji korosi deposit nikela dengan buffer sitrat (A) dan borat (B).

Hasil uji korosi pun dalam lingkungan kabut garam NaCl 5 % selama 72 jam pada suhu 35°C tidak terlihat produk korosi dan tidak mengalami penurunan berat. Dalam hal ini pengaruh sodium lauril sulfat terhadap deposit nikela dari Watts-sitrat maupun Watts-borat tetap relatif tahan korosi.



Gambar 9. Lapisan deposit nikela Watts-sitrat yang diamati pada mikroskop optik pada arah *cross section*.

Ketebalan deposit nikela tidak seragam. Umumnya di bagian tepi lebih tebal daripada di bagian tengah karena atom nikela *discharge* yang teradsorpsi permukaan baja akan berdifusi terlebih dahulu pada daerah yang memiliki sudut dan tepi sehingga kecepatan deposisi di daerah tepi lebih tinggi atau tebal.

Ketebalan deposit Watts-sitrat bagian tengah 6,8-11,0 µm, bagian tepi 12,0-33,0 µm, sedangkan deposit Watts-borat bagian tengah 7,2 - 10,8 µm, bagian tepi 11,0 - 30,6 µm.

5. Kesimpulan

Buffer asam sitrat dapat menggantikan asam borat dalam elektrolit Watts dengan menghasilkan kekerasan yang lebih tinggi sampai 431 VHN tetapi deposit cenderung lebih getas. Penambahan sodium lauril sulfat sebagai *wetting agent* dalam elektrolit Watts

memperbaiki tampilan dan meningkatkan kekerasan deposit nikel sampai 482 VHN sekaligus meningkatkan keuletannya.

Daya rekat deposit sangat baik dan tahan terhadap korosi dalam lingkungan kabut garam NaCl 5%.

Referensi

- [2] LI Chao-qun, LI Xin-hai, WANG Zhi-xin, GUO Hua-jun," Nickel Electrodeposition from Novel Citrate Bath", *Trans Nonferrous Met. Soc.China*, 17, (2007),pp.1300-1306
- [3] Doi,T. and Mizumoto, K.,"Bright Nickel Plating from Nickel Citrate Electroplating Baths", (2004), Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute
- [4] Burzyn´ska,L. and Rudnik, E.," The Influence of Electrolysis Parameters on The Composition and Morphology Of Co-Ni Alloys", *Hydrometallurgy*, 54, (2000),pp.133-149
- [5] Fang Huan, *et al*, "Effects of Complexing Agents on the Corrosion Resistance of Electroless Ni- Fe-P Alloys", *International Journal Of Electrochemical Science*, 2,(2007), pp. 321-328.
- [6] Bhardwaj, M., Balasubramaniam, R., Pandey, S., Agarwal, A., "Effect of Current Density and Grain Refining Agents on Pulsed Electrodeposition of Nanocrystalline Nickel", *Surface Engineering*,(2010),0,(0).
- [7] Callister, W.D. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, 2000, USA
- [8] Bicelli, L.P., Bozzini, B., Mele,C., D'Urzo, L., "A Review Of Nanostructural Aspects Of Metal Electrodeposition", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 3, (2008), pp. 356-408.
- [9] Gamburg, Y.D. and Zangari, G., "Theory and Practice of Metal Electrodeposition", (2011), Springer.
- [10] Watanabe, T.: "Nano-Plating: Microstructure Control Theory of Plated Film and Data Base Of Plated Film Microstructure", (2004), 1st ed, Elsevier