

## BAB X

### KERAMIK

*Keramik* adalah material anorganik dan non-metal. Umumnya keramik adalah senyawa antara logam dan non logam. Untuk mendapatkan sifat-sifat keramik biasanya diperoleh dengan pemanasan pada suhu tinggi.

Keramik: - tradisional  
- modern

*Keramik tradisional*: biasanya dibuat dari tanah liat .

Contoh: porselen, bata ubin, gelas dll.

*Keramik modern*: mempunyai ruang lingkup lebih luas dari keramik tradisional dan mempunyai efek dramatis pada kehidupan manusia seperti pemakaian pada bidang elektronik, komputer, komunikasi, aerospace dll.

Ikatan atom pada keramik umumnya ikatan ion, walaupun ada sebagian mempunyai kovalen

#### Struktur kristal

Ikatan atom : ion

- atom bermuatan positif (atom logam) : kation
- atom bermuatan negatif (non logam) : anion

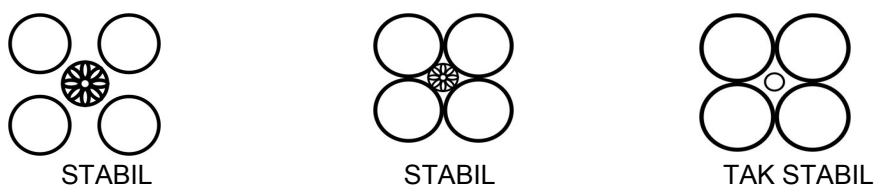
Contoh : calcium fluoride ( $\text{CaF}_2$ )

kation :  $\text{Ca}^+$

anion :  $\text{F}^-$

Struktur kristal keramik dipengaruhi oleh karakteristik ion-ionnya seperti: besar muatan listrik pada setiap ion, dan besar relatif antara ion (gb 13.1)

Kristal keramik akan stabil jika anion yang mengelilingi kation jika semuanya bersinggungan dengan kation.



Gambar 13.1 Stable and unstable anion-cation coordination configuration. Open circles anions : closed circles denote cation.

**Bilangan koordinasi:**

Jumlah anion tetangga yang paling dekat dengan kation dan bisa dihubungkan dengan dengan perbandingan jari-jari kation dan anion.






$$\text{Bilangan koordinasi} = (r_c/r_a)$$

$r_c$  = jari-jari kation

$r_a$  = jari-jari anion

Tabel 1 memperlihatkan macam-macam bilangan koordinasi

Tabel 1 Coordination and geometries for various cation – anion radius ration ( $r_c/r_a$ )

coordination number	cation-anion radius ratio	coordination geometri
2	< 0.55	
3	0.155-0.225	
4	0.225-0.414	
6	0.414-0.732	
8	0.732-1.0	

Tabel 13.3 memperlihatkan jari-jari ion untuk beberapa kation dan anion.

Table 13.3 Ionic Radii for Several Cations and Anions (for a Coordination Number of 6)

Cation	Ionic Radius (nm)	Anion	Ionic Radius (nm)
Al <sup>3+</sup>	0.053	Br <sup>-</sup>	0.196
Ba <sup>2+</sup>	0.136	Cl <sup>-</sup>	0.181
Ca <sup>2+</sup>	0.100	F <sup>-</sup>	0.133
Cs <sup>+</sup>	0.170	I <sup>-</sup>	0.220
Fe <sup>2+</sup>	0.077	O <sup>2-</sup>	0.140
Fe <sup>3+</sup>	0.069	S <sup>2-</sup>	0.184
K <sup>+</sup>	0.138		
Mg <sup>2+</sup>	0.072		
Mn <sup>2+</sup>	0.067		
Na <sup>+</sup>	0.102		
Ni <sup>2+</sup>	0.069		
Si <sup>4+</sup>	0.040		
Ti <sup>4+</sup>	0.061		

Tabel 13.4 summary of some common ceramic crystal structure

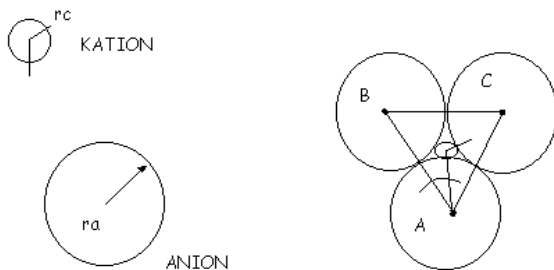
STRUCTURE NAME	STRUCTURE		COORDINATION NUMBER		EXAMPLE
	TYPE	ANION PACKING	CATION	ANION	
ROCK SALT( SODIUM CHLORIDE)	AX	FCC	6	6	NaCl, MgO, Fe
CESIUM CHLORIDE	AX	SIMPLE	8	8	CsCl
ZINC BLENDE (SPHALERITE)	AX	FCC	4	4	ZnS, SiC
FLUORITE	AX <sub>2</sub>	SIMPLE CUBIC	8	4	CaF <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> , ThO <sub>2</sub>
PEROVSKITE	ABX <sub>3</sub>	FCC	12(A)	6	BaTiO <sub>2</sub> , SrZrO <sub>3</sub> , SrSnO <sub>3</sub>

**Contoh soal:**

Perlihatkanlah bahwa ratio jari-jari kation-anion minimum untuk bilangan koordinasi 3 adalah 0,155

Jawab :

Untuk bilangan koordinasi ini, kation kecil dikelilingi oleh 3 anion untuk membentuk susunan segitiga sama sisi seperti gambar berikut:



$$\triangle APO$$

$$AP = r_A$$

$$\overline{AO} = r_A + r_c$$

$$\overline{AP}/\overline{AO} = \cos \alpha$$

$\alpha = 30^\circ$  karena garis AO membagi 2 sudut BAC(60°)

$$\overline{AP}/\overline{AO} = \frac{r_A}{r_A + r_c} = \cos 30^\circ = \sqrt{3}/2$$

$$\text{Dan } r_c/r_A = 0,155$$

**A. Struktur kristal tipe AX:**

A= kation      X=anion

Dibagi atas kelompok-kelompok berikut:

### 1. Struktur rock-salt:

Contoh: NaCl

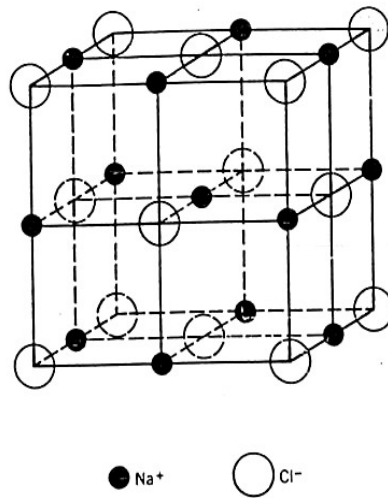


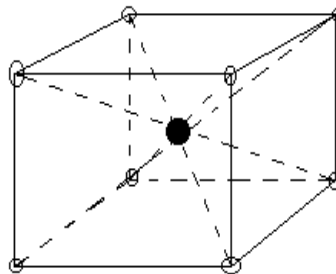
FIGURE 13.2 A unit cell for the rock salt, or sodium chloride (NaCl), crystal structure.

Bilangan koordinasi untuk anion dan kation +6

Senyawa lain : MgO, MnS, LiF, FeO

Struktur: FCC

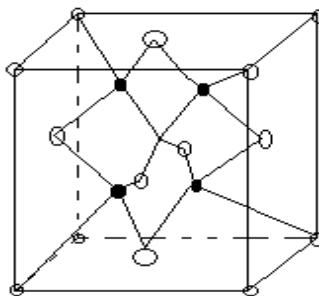
### 2. Struktur cesium chlorida:



CONTOH: CsCl,

Bilangan koordinasi : 8. Anion terletak ditengah-tengah kubus

### 3, struktur zinc blende:



Bilangan kombinasi = 4  
 Contoh: ZnS, ZnTe, SiC  
 Umumnya ikatan atom: kovalen

**B. Struktur kristal tipe AmXp**

muatan antara anion dan kation tidak sama A dan/atau p ≠ 1

Misal: tipe AX<sub>2</sub> : CaF<sub>2</sub>, UO<sub>2</sub>, PuO<sub>2</sub>

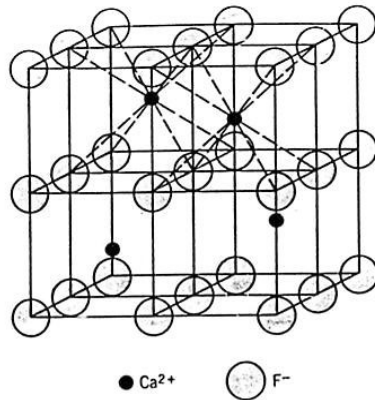


FIGURE 13.5 A unit cell for the fluorite (CaF<sub>2</sub>) crystal structure.

**C. Struktur kristal AmBnXp**

Adalah mungkin bagi keramik untuk mempunyai lebih dari satu kation

A,B = kation

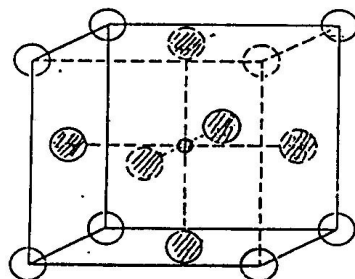
X = anion

Contoh :BaTiO<sub>3</sub> (barium titanat)

kation :Ba<sup>2+</sup>, Ti<sup>4+</sup>

anion : O<sup>2-</sup>

Struktur kristal: perovskite



**Perhitungan Kerapatan Keramik**

Kerapatan keramik dirumuskan:

$$\rho = \frac{n'(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A}$$

Dimana:

$\rho$  = kerapatan

$n'$  = jumlah unit formula didalam unit sel

$\sum A_C$  = jumlah berat atom semua kation dalam unit formula

$\sum A_A$  = jumlah berat atom semua anion dalam unit formula

$V_C$  = volume unit sel

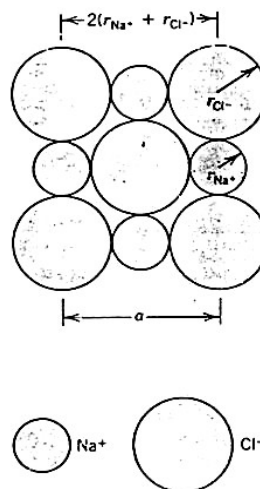
$N_A$  = bilangan avogadro

=  $6,03 \times 10^{23}$  unit formula/mol

**Contoh :**

Pada basis struktur kristal hitunglah kerapatan teoritis untuk sodium chlorida. Dan bandingkan dengan hasil pengukuran.

Jawab:



$$n' = 4$$

NaCl membentuk kisi FCC, jumlah unit NaCl perunit sel=4

$$\sum A_C = A_{Na} = 22,99 \text{ g/mol}$$

$$\sum A_A = A_{Cl} = 35,45 \text{ g/mol}$$

karena unit sel adalah kubus,  $V_c = a^3$

a = panjang sisi kubus.

$$a = 2 r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-}$$

$r_{\text{Na}^+}$  = jari-jari ion Na

$r_{\text{Cl}^-}$  = jari-jari ion Cl

$$V_c = a^3 = (2 r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3$$

$$(2 r_{\text{Na}^+} + 2r_{\text{Cl}^-})^3$$

pada tabel 13.3

$$r_{\text{Na}} = 0,102$$

$$r_{\text{Cl}} = 0,181$$

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{n'(\sum A_C + \sum A_A)}{V_C N_A} \\ &= \frac{4(22,99+35,45)}{[2(0,101 \times 10^{-7}) + 2(0,181 \times 10^{-7})]^3 \times 6,023 \times 10^{23}} \\ &= 2,14 \text{ g/cm}^3 \end{aligned}$$

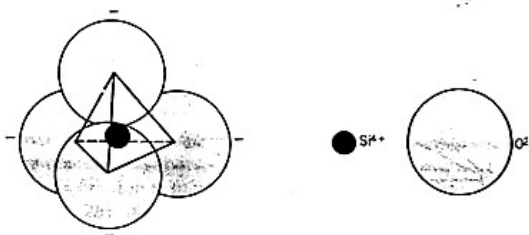
Dari tabel harga kerapatan adalah : 2,16 g/cm<sup>3</sup> (mendekati hasil perhitungan)

### Keramik Silikat

Silikat adalah senyawa silikon dengan oksigen. Banyak terdapat di muka bumi.

Unit dasar silikat adalah :  $\text{SiO}_4^{4-}$

FIGURE 13.9 A silicon-oxygen ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) tetrahedron.



**Silika** : adalah bahan silikat paling sederhana .

rumus kimia :  $\text{SiO}_2$

- 3 bentuk kristal polymorphic silika : quartz, cristobalite dan tridymite.

Silika bisa di buat sebagai bahan padat non-kristal atau gelas, yang susunan atomnya acak.

- Kristal silika mempunyai kerapatan yang rendah, contohnya, pada temperatur ruang kuarsa mempunyai kerapatan 2,65 g/cm<sup>3</sup>. Kekuatan ikatan atom Si-O dicerminkan dengan temperatur leleh yang tinggi, 1710 °C.

## Gelas Silika

Silika bisa dibuat dalam bentuk padatan non kristal atau gelas yang mempunyai derajat keacakan atom yang tinggi. Gelas an-organik yang biasa di gunakan pada kontainer, jendela dan sebagainya adalah gelas silika yang ditambah dengan oksida lain seperti Cao dan Na<sub>2</sub>O. Gambar 11 memperlihatkan penggambaran skematik gelas sodium-silikat.

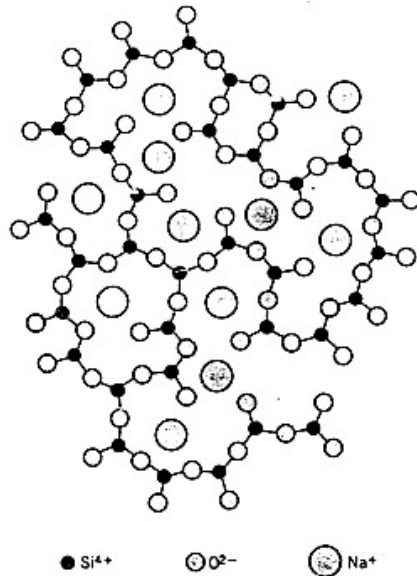
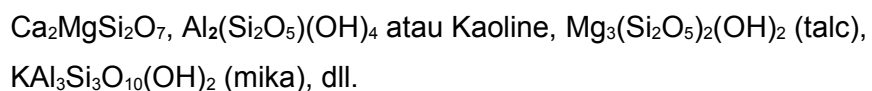


FIGURE 13.11 Schematic representation of ion positions in a sodium-silicate glass.

## Silikat

Gambar 12 memperlihatkan struktur silikat yang memperlihatkan struktur yang kompleks. Diantara silikat-silikat ini, struktur yang paling sederhana diantaranya tetrahedra terisolasi (Gambar 12.a). Contohnya, forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) yang mempunyai ekivalen dua ion Mg<sup>2+</sup> berikatan dengan setiap tetrahedron sedemikian sehingga setiap ion Mg<sup>2+</sup> mempunyai enam oksigen yang paling dekat.

Contoh lain senyawa silikat :





## Karbon

Karbon adalah unsur yang berada dalam bentuk berbagai polimorpik, dan keadaan amorfus. Kelompok material ini sebenarnya tidak termasuk ke salah satu kelompok logam, keramik, ataupun polimer. Namun kita membicarakannya disini karena grafit, salah satu bentuk polimorpik, kadang-kadang digolongkan ke keramik dan struktur kristal intan, bentuk polimorpik lainnya, sejenis dengan struktur *zinc blende*.

## Intan

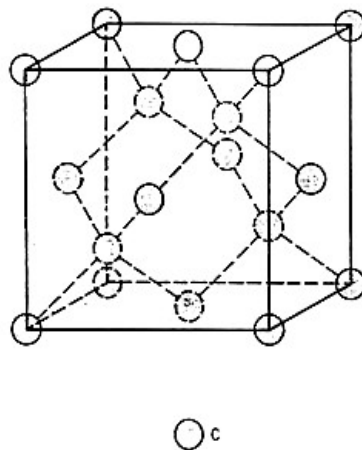


FIGURE 13.15 A unit cell for the diamond cubic crystal structure.

Intan adalah polimorpik karbon meta stabil pada temperatur ruang dan tekanan atmosfer. Struktur kristalnya adalah sejenis dengan *zinc blende* dimana karbon menempati semua posisi (kedua posisi Zn dan S), seperti yang ditunjukkan gambar 15. Ikatannya adalah kovalen. Struktur ini disebut struktur kristal *kubus intan*.

Intan mempunyai sifat sangat keras dan konduktivitas listrik yang rendah, sifat ini dikarenakan oleh struktur kristalnya dan ikatan kovalen atomnya yang kuat. Intan mempunyai konduktivitas termal yang tinggi diantara material non-logam, secara optik transparan pada daerah cahaya tampak dan infra merah. Di industri, intan digunakan untuk menggerinda atau memotong benda yang lebih lunak.

Intan berbentuk lapisan tipis banyak dikembangkan dan diantaranya digunakan sebagai pelapis pada permukaan gundi/bor, *die* (cetakan), bantalan, pisau dan *tool-tool* lainnya. Lapisan intan juga digunakan pada *speaker tweeter* dan mikrometer presisi tinggi.

## Grafit

Struktur kristal grafit ditunjukkan oleh gambar 17. Struktur kristal grafit berbeda dengan intan dan juga lebih stabil pada temperatur dan tekanan ambien.

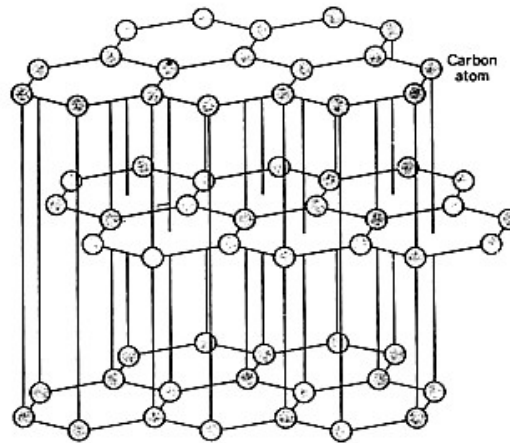


FIGURE 13.17 The structure of graphite.

Sifat-sifat grafit yang disukai adalah : kekuatan tinggi, kestabilan kimia pada temperatur tinggi, konduktivitas termal tinggi, koefisien ekspansi termal rendah dan mempunyai tahanan kejut tinggi, absorpsi gas tinggi, kemampuan pemesinan baik. Grafit umumnya digunakan untuk elemen pemanas pada dapur listrik, elektroda las, cetakan untuk pengecoran paduan logam dan keramik, nosel roket, kontak listrik, sikat dan tahanan, elektroda pada baterai, dan piranti pemurnian udara.

## Ketidak Sempurnaan Pada Keramik

- **Cacat titik :**

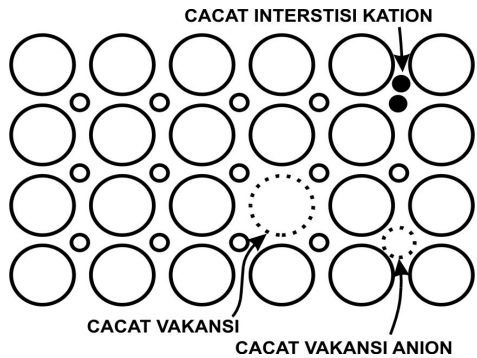
- Cacat interstisi
- Cacat vakansi

- **Cacat interstisi:**

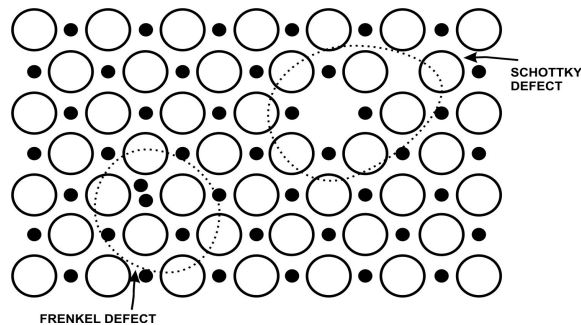
Adalah cacat karena atom menempati tempat antara 2 atom

- **Cacat vakansi:**

Adalah cacat karena kosongnya atom pada posisi tertentu.



- **Defect / cacat frenkel** :  
adalah cacat yang disebabkan oleh pasangan cacat kation interstisi dan kation vakansi.
- **Cacat schottky**  
Adalah cacat yang disebabkan oleh pasangan cacat kation vakansi dan anion vakansi.



Pada cacat frenkel dan schottky, jumlah muatan listrik pada bahan tetap netral.

### Impurity / pengotoran pada keramik :

Atom impuritas bisa membentuk solid – solution pada keramik sama halnya seperti pada logam. Impuritas bisa berbentuk **substistusi** atau **interstisi**.

### Sifat – Sifat Mekanik :

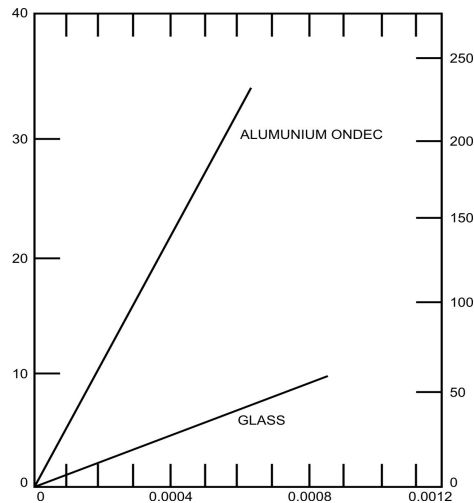
Sifat mekanik lebih terbatas dibandingkan logam. Kekurangan utama adalah patah yang terjadi getas dengan sedikit penyerapan energi. Retak yang terjadi pada keramik adalah melewati butir (trans granular) dan pada bidang yang kerapatan atomnya paling tinggi.

- Modulus patah dan modulus elastisitas beberapa keramik bisa di lihat pada tabel 13.5

- Kurva tegangan – regangan bisa di lihat pada gb. 13.29 terlihat bahwa pada keramik hubungan tegangan dan regangan adalah linier.

Table 13.5 Tabulation of rupture (bend strength) and modulus of elasticity for eight common ceramic materials

MATERIAL	MODULUS OF RUPTURE		MODULUS OF ELASTISITY	
	psi x 10 <sup>3</sup>	MPa	psi x 10 <sup>4</sup>	MPa x 10 <sup>2</sup>
TITANIUM CARBIDE <sup>TM</sup> (TiC)	160	1100	45	34
ALUMINIUM OXIDE <sup>TM</sup> (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	30-60	200-345	53	57
BERYLLIUM OXIDE <sup>TM</sup> (BeO)	20-40	140-275	45	31
SILICON CARBIDE <sup>TM</sup> (SiC)	25	170	68	47
MAGNESIUM OXIDE <sup>TM</sup> (MgO)	15	105	30	21
SPINEL (MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	13	90	35	24
FUSED SILICA	16	110	11	7.5
GLASS	10	70	10	7



Gambar 13.29 Typical stress-strain behavior to failure for aluminum oxide and glass.

### Deformasi Plastis :

Walaupun keramik pada temperatur ruang akan patah sebelum terjadinya deformasi, penelitian yang mendalam melihat masih adanya mekanisme deformasi plastik. Deformasi plastik berbeda antara kristal dan non-kristal.

- keramik kristal → deformasi plastis terjadi karena gerakan dislokasi seperti halnya logam.
- keramik non – kristal → deformasi plastis terjadi karena aliran viskous sama halnya apabila cairan berdeformasi.

### Pengaruh Porositas / Rongga:

Porositas mempengaruhi:

- Mengurangi sifat elastis dan kekuatan

- Mengurangi kekuatan patah (modulus patah)

**Kekerasan:**

- Kekerasan adalah salah satu keunggulan keramik. Tabel 13.6 memperlihatkan kekerasan knoop dari keramik.

Tabel 13.6 : Perkiraan kekerasan Knoop (beban 100 g) untuk 7 bahan keramik.

<i>Material</i>	<i>Perkiraan kekerasan Knoop</i>
Intan (karbon)	7000
Boron Karbida ( $B_4C$ )	2800
Silikon Karbida ( $SiC$ )	2500
Tungsten karbida ( $WC$ )	2100
Aluminium Oksida ( $Al_2O_3$ )	2100
Kuarsa ( $SiO_2$ )	800
Gelas	550

**Creep:**

- Keramik juga bisa mengalami creep jika bekerja pada temperatur tinggi, sama halnya seperti logam .

### Soal-soal

1. Pada senyawa keramik, sebutkan dua karakteristik komponen ion yang menentukan struktur kristal.
2. Tunjukkanlah bahwa rasio jari-jari kation-anion untuk bilangan koordinasi 4 adalah 0,225.
3. Tunjukkanlah bahwa rasio jari-jari kation-anion untuk bilangan koordinasi 6 adalah 0,414 (Gunakan struktur kristal NaCl, dan asumsikan anion dan kation bersentuhan di sepanjang sisi kubus dan pada penampang diagonalnya.)
4. Berdasarkan jari-jari ion dan muatan ion, perkirakanlah struktur kristal material berikut: (a) CaO, (b). MnS, (c) Kbr, (d) CsBr. Jelaskan kenapa.
5. Hitunglah faktor penumpukan atom untuk struktur kristal cesium klorida dimana  $r_C/r_A = 0,732$ .
6. Hitunglah kerapatan NiO, dimana struktur kristalnya adalah *rock salt*.
7. Hitunglah kerapatan teoritis ZnS dimana jarak atom Zn – S adalah 0,234 nm dan sudut ikatan  $109,5^\circ$ . Bagaimana hasilnya bila dibandingkan dengan hasil dari pengukuran?