

Nanokristalisasi Material Amorf $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ antara Temperatur Transisi Glas (T_g) dan Temperatur Kristalisasi (T_x)

Triwikantoro*

Jurusan Fisika, FMIPA, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya 60111

Soni Sukendar

Lembaga Penjaminan Mutu Pendidikan (LPMP) Bandung

Intisari

Telah dilakukan penelitian pembentukan nanokristal (nanokristalisasi) dari material amorf berbasis Zirkonium dengan komposisi $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ pada temperatur antara T_g dan T_x . Material amorf dengan komposisi tersebut adalah salah satu material amorf yang mempunyai kemampuan pembentukan struktur gelas yang baik. Material amorf dengan komposisi tertentu ini diuji karakter termal (T_g dan T_x) menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Data DSC menunjukkan bahwa letak $T_g = 362^\circ\text{C}$ dan $T_x = 420^\circ\text{C}$. Berdasar data ini, material amorf dipanaskan pada 663, 673 dan 683 K selama 1 jam di udara, kemudian fasa kristal yang terbentuk diuji menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD). Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan Scherrer dengan memberikan faktor koreksi alat. Hasil identifikasi fasa dan ukuran kristal menunjukkan bahwa fasa kristal yang terbentuk adalah t- ZrO_2 mendekati 9 nm dan fasa intermetalik t- Zr_2Ni antara 20 - 100 nm. Atmosfir pemanasan berpengaruh pada pembentukan kristal oksida dan intermetalik.

KATA KUNCI: material amorf, nanokristalisasi, temperatur transisi gelas, temperatur kristalisasi

I. PENDAHULUAN

Penelitian untuk mendapatkan bahan baru dengan kinerja tinggi banyak dilakukan orang, khususnya di negara-negara industri seperti Amerika, Eropa dan Jepang. Salah satu bahan baru yang saat ini dikembangkan adalah bahan logam dengan struktur amorf, yang sering disebut gelas metalik (*metallic glasses*). Secara termodinamik bahan gelas metalik berada pada keadaan metastabil, artinya struktur ini akan mudah bertransformasi menuju ke keadaan yang lebih stabil melalui kristalisasi baik penuh (kristalisasi sempurna) maupun sebagian (kristalisasi sebagian). Pada struktur gelas atom-atom tersusun secara periodik, tetapi tidak berjangkauan panjang. Struktur gelas metalik pertama kali ditemukan oleh P. Duwez untuk paduan Au-Si pada tahun 1960 [1].

Dalam sintesis material, beberapa hal yang sangat berpengaruh dalam menentukan kinerjanya adalah pemrosesan/sintesis, modifikasi struktur/komposisi, sifat-sifat material [2]. Bahan multi komponen khususnya *bulk metallic glasses* (BMG) berbasis zirkonium telah banyak dikembangkan. Bahan ini menarik karena memiliki kekuatan dan kekerasan tinggi pada fasa kuasikristalnya [3].

Bahan amorf $Zr_{57}Ti_8Nb_{2,5}Cu_{13,9}Ni_{11,1}Al_{7,5}$ diperoleh melalui pendinginan cepat dari lelehannya [4]. Menggunakan metode pemanasan bahan amorf berbasis zirkonium

dapat menghasilkan fasa kuasikristal [5]. Selain itu, pengotoran atom oksigen dalam fasa amorfnya berpengaruh pada kinetika kristalisasi [6]. Kelebihan lain dari BMG berbasis zirkonium adalah memiliki kemampuan yang tinggi dalam membentuk fasa amorf *metallic glasses* serta memiliki daerah *supercooled liquid* yang cukup besar [7]. Daerah *supercooled liquid* didefinisikan sebagai interval temperatur antara temperatur transisi gelas T_g dan temperatur kristalisasi T_x .

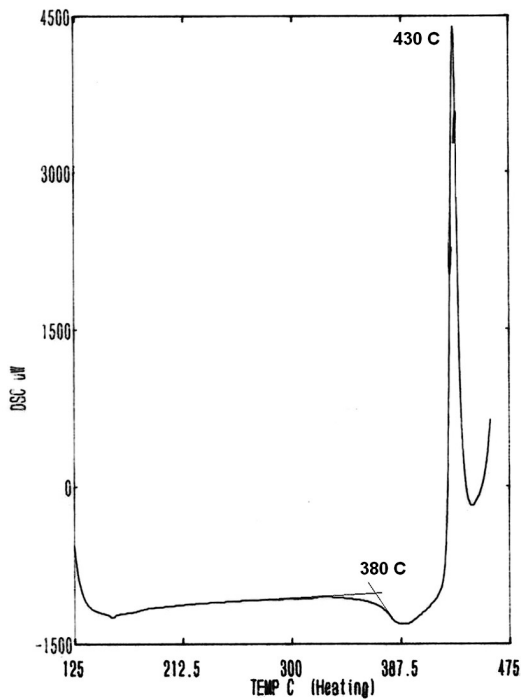
Hasil penelitian menunjukkan bahwa material berbasis zirkonium dengan struktur nanokristal mempunyai ketahanan oksidasi lebih tinggi dibandingkan dengan fasa amorf maupun kuasikristalnya [8]. Selain daripada itu kristalisasi bahan amorf berbasis zirkonium, penambahan unsur pemadu Cu untuk 2 komponen [ZrCu] dan 3 komponen [ZrCuAl] dapat menambah nilai kekerasannya [9].

Kristalisasi BMG empat komponen berbasis zirkonium (Zr-Cu-Ni-Al) maupun lima komponen dengan tambahan Ag, Si dan B [5, 7], Ti dan Nb [10, 11] telah diobservasi dengan menggunakan *Differential Scanning Calorimetry* (DSC). Penelitian tentang kristalisasi bahan amorf $Zr_{65}Al_{7,5}Cu_{17,5}Ni_{10}$ memberikan hasil bahwa energi aktivasi kristalisasi bahan tersebut sekitar 314 kJ mole^{-1} . Rata-rata nilai orde kristalisasinya adalah $1,96 \pm 0,25$ [7].

II. METODE PERCOBAAN

Paduan amorf yang digunakan dalam penelitian ini adalah $Zr_{69,5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7,5}$ (persen atom). Bahan ini diperoleh den-

*E-MAIL: triwi@physics.its.ac.id



Gambar 1: Jejak DSC dari $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ dengan laju pemanasan 20 K/menit.

gan melelehkan unsur-unsur Zr, Cu, Ni, Al yang memiliki kemurnian tinggi (> 99% berat). Sampel berbentuk pita dengan ketebalan 30 μm dan lebarnya 1,9 mm dibuat dengan menggunakan peralatan *melt-spinning*. Sampel dikarakterisasi termal menggunakan DSC. Berdasarkan kurva DSC dapat ditentukan T_g , T_x , orde transformasi, konstanta laju kristalisasi melalui Pendekatan *Johnson-Mehl-Avrami* (JMA), dan E_a melalui Kurva Arrhenius. Fasa dan ukuran kristal yang terbentuk didapat dari analisis data difraksi sinar-X. Pengamatan menggunakan TEM dipakai sebagai pembanding untuk menunjukkan bahwa ukuran kristal berada pada daerah antara 20 - 100 nm.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

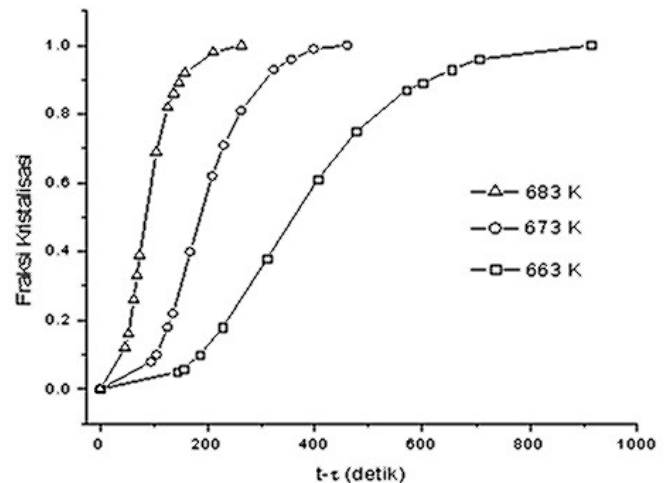
Berdasarkan data penganalisa termal DSC didapat T_g , T_x serta parameter termal lainnya. Dari parameter ini dapat ditentukan parameter terkait dengan kinetika kristalisasi yang mencakup entalpi, orde kristalisasi menggunakan kurva transformasi dan persamaan *John-Mehl-Avrami*.

A. Kinetika nanokristalisasi

Hasil uji termal menggunakan DSC dengan laju pemanasan 20 K/menit terhadap bahan amorf $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ diperoleh $T_g = 653$ K dan $T_x = 703$ K. Nilai ini diperoleh dari perpotongan dua slope pada kurva DSC seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

TABEL I: Entalpi kristalisasi (ΔH_x) dan waktu inkubasi (τ) dari bahan amorf $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ yang dipanaskan pada temperatur 663 K, 673 K, dan 683 K.

Temp(K)	ΔH_x (J/g)	τ (sekon)
663	11.5	364
673	12.1	125
683	16.2	42



Gambar 2: Kurva transformasi isothermal dari $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ untuk temperatur 663 K, 673 K, 683 K.

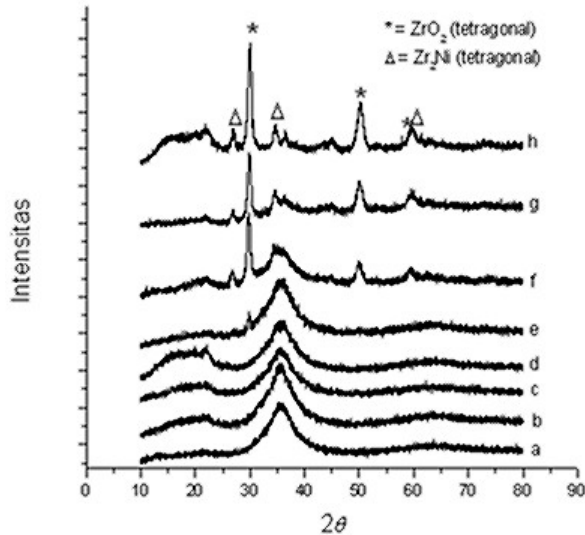
Terdapat perbedaan dengan hasil pengukuran terhadap bahan amorf $Zr_{55}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ menggunakan DSC dengan laju pemanasan 200 K/menit diperoleh $T_g = 721$ K dan $T_x = 824$ K. Hal ini diakibatkan karena selain komposisi unsur pepadunya berbeda, juga laju pemanasan yang digunakan berbeda. Hasil penelitian lain menunjukkan bahwa terdapat pergeseran T_g dan T_x untuk laju pemanasan yang berbeda. Meningkatnya T_g dan T_x akibat peningkatan laju pemanasan juga disertai dengan meningkatnya daerah supercooled liquid (ΔT_x). Hal ini menunjukkan bahwa T_g dan T_x untuk bulk amorphous alloy (BAA) merupakan "proses kinetik" [10].

Perhitungan entalpi (ΔH_x) dan waktu inkubasi (τ) untuk reaksi eksotermik disajikan dalam Tabel 1. Entalpi ΔH_x diperoleh dengan cara menghitung luas daerah dibawah kurva sedangkan waktu inkubasi (τ) diperoleh dengan menghitung rentang waktu awal transformasi dengan waktu awal mencapai temperatur isothermal [12].

Kurva transformasi (kristalisasi) diperoleh dengan mengasumsikan bahwa fraksi volum yang terkristalisasi pada saat t sama dengan fraksi kalor yang dilepaskan. Oleh karena itu fraksi kristalisasi diperoleh dengan mengukur luas daerah di bawah kurva. Kurva fraksi volum yang terkristalisasi sebagai fungsi waktu disajikan pada Gambar 2. Kurva transformasi tersebut berbentuk kurva "S", sehingga polanya memenuhi Persamaan Avrami.

TABEL II: Hasil fitting linear kurva JMA dari kristalisasi $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$

Temp (K)	A ln k	B n
663	-15.59663	2.57743
673	-15.45036	2.86780
683	-10.59756	2.29715



Gambar 3: Pola difraksi sinar-X untuk bahan gelas metalik $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ yang dipanaskan dalam furnace tak vakum dengan temperatur $390^{\circ}C$ dan variasi waktu pemanasan (b).10, (c).15, (d).20, (e).60, (f).90, (g).120, (h).180 menit. (a). belum dilakukan pemanasan.

$$X = 1 - \exp[-k(t - \tau)^n] \tag{1}$$

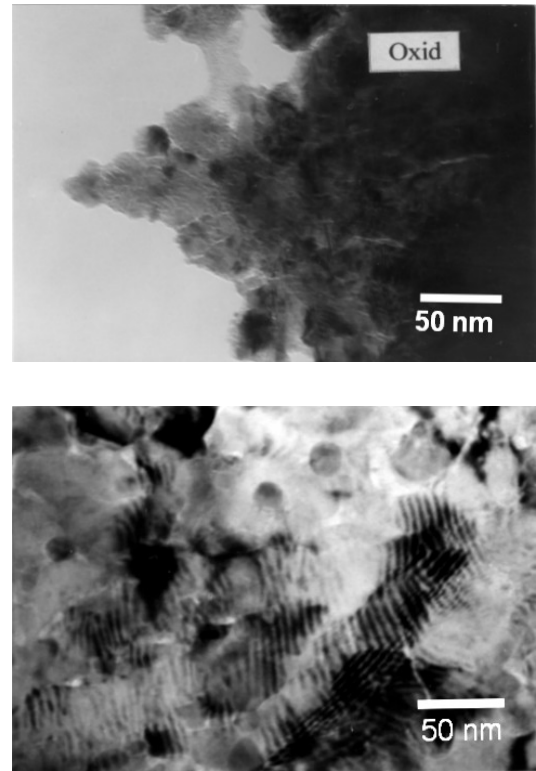
Persamaan (1) dapat diuraikan menjadi:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - X} \right) \right] = \ln(k) + n \ln(t - \tau) \tag{2}$$

dengan k adalah konstanta laju kristalisasi dan n adalah orde kristalisasi. Untuk menentukan besarnya orde kristalisasi, maka diplot Kurva Johnson-Mehl-Avrami (JMA) yaitu $\ln[-\ln(1-X)]$ versus $\ln(t - \tau)$ (Gambar 2). Kurva pada Gambar 2 memiliki kemiringan yang hampir sama, ini berarti bahwa memiliki orde kristalisasi (n) yang sama. Hasil perhitungan dapat dilihat dalam Tabel 2.

B. Identifikasi fasa dan struktur mikro

Dari hasil analisis data difraksi sinar-X untuk sampel yang dipanaskan dalam furnace tak vakum, diketahui fasa yang



Gambar 4: Foto TEM struktur mikro untuk a). Zirkonium Oksida b). Fasa intermetalik Zr_2Ni

terbentuk dan ukuran kristalnya seperti yang disajikan pada Gambar 3., Gambar 4a. dan 4b. Banyaknya kristal zirkonia yang terbentuk diakibatkan karena pemanasan dilakukan dalam lingkungan atmosfer, sehingga terjadi reaksi antara gas oksigen dengan sampel membentuk oksida. Struktur mikro diamati dengan menggunakan TEM untuk oksida pada Gambar 4a. dan fasa intermetalik Gambar 4b.

IV. SIMPULAN

Berdasarkan hasil karakterisasi termal menggunakan DSC dan identifikasi fasa menggunakan sinar-X serta struktur-mikro menggunakan TEM diperoleh kesimpulan bahwa daerah *supercooled liquid* antara T_g 653 dan T_x 703 K, orde kristalisasi bahan gelas metalik $Zr_{69.5}Cu_{12}Ni_{11}Al_{7.5}$ (2.58 ± 0.29). Berdasarkan hasil analisis data difraksi sinar-X diketahui fasa kristal yang terbentuk adalah kristal oksida ZrO_2 dan kristal intermetalik Zr_2Ni . Terbentuknya kristal ZrO_2 ini akibat pemanasan dalam udara. Berdasar data pengamatan struktur mikro menggunakan TEM, ukuran kristal ZrO_2 dan Zr_2Ni berada dalam orde nanometer yaitu antara 20 - 100 nm.

-
- [1] Klement W., Willens RH., Duwez P, *Nature*, **187**, 869 (1960)
- [2] Flemings MC., Cahn RW., "Organazation and trends in Mater. Sci. and Eng. Education in USA and Europe", *Acta Mater*, **48**, 371-383 (2000)
- [3] Xing, L.Q., dkk., "High-strength materials produced by precipitation of icosahedral quasicrystals in bulk Zr-Ti-Cu-Ni-Al amorphous alloys", *Appl. Phys. Lett.*, **74** (5), 664-666 (1999)
- [4] Kuhn, U. Eckert, J. Mattern, N. Schultz, L. , *Apply Physic Letters.*, **77** (20) 3176-3178 (2000).
- [5] Lee, J.K. Choi, G. Kim, D.H. Kim, W.T., *Apply Physic Letters.*, **77** (7), 978-980 (2000).
- [6] Chen, M.W., dkk. , *Apply Physic Letters.*, **74** (6), 812-814 (1999).
- [7] Jang, J.S.C., dkk., "Crystallization behavior of the $Zr_{63}Al_{7.5}Cu_{17.5}Ni_{10}B_2$ amorphous alloy during isothermal annealing", *Intermetallics*, **13**, 907-911 (2004).
- [8] Triwikantoro. *Studi pengaruh struktur mikro pada sifat oksidasi dan kristalisasi bahan gelas metalik berbasis zirkonium*, Proc. Seminar Nasional Lemlit ITS, Surabaya (2002).
- [9] Yaqin, A. *Studi Pembentukan Struktur Nanokristal dari Bahan Dasar Amorif Berbasis Zirkonium Pada Temperatur 420° C*, Tugas Akhir, ITS (2004).
- [10] Wang, J.G., dkk., *J. Mater. Res.*, **15**(3), 798-807 (2000).
- [11] Loffler, J.F., dkk. , *Applied Physics Letters*, **77** (4), 525-527 (2000).
- [12] Soni Sukendar, Triwikantoro , *Studi kinetika kristalisasi Bahan Gelas Metalik berbasis Zr menggunakan DSC*", *Seminar nasional Kimia*, FMIPA, Universitas negeri Surabaya (2006)