

STUDI EKSPERIMENTAL PEMBENTUKAN STRUKTUR MIKRO SISTEM BINER ZnO-Nb₂O₅ YANG DISINTER PADA SUHU 1100°C-1400°C

Dani Gustaman Syarif^{*}), Engkir Sukirman^{**}), Ari Handayani^{**}) dan
Saeful Hidayat^{*})

^{*})Puslitbang Teknik Nuklir - BATAN, Bandung

^{**}) Puslitbang Iptek Bahan - BATAN, Puspipetek, Serpong.

ABSTRAK

STUDI EKSPERIMENTAL PEMBENTUKAN STRUKTUR MIKRO SISTEM BINER ZnO-Nb₂O₅ YANG DISINTER PADA SUHU 1100°C-1400°C. Dalam rangka mendapatkan varistor yang efektif (sederhana), pada makalah ini pengaruh penambahan Nb₂O₅ terhadap pembentukan struktur mikro ZnO dan mekanismenya dipelajari secara eksperimental. Studi dilakukan dengan penyinteran pelet ZnO yang ditambahi Nb₂O₅ sebanyak 0 hingga 1 % mol pada suhu 1100°C-1400°C di dalam atmosfer udara selama 1 jam dan menganalisis pelet sinter dengan bantuan mikroskop optik dan elektron (SEM) dan difraksi sinar-x. Hasil analisis difraksi sinar-x memperlihatkan bahwa di dalam pelet ZnO-Nb₂O₅ yang di sinter pada suhu 1100°C-1400°C terdapat fase kedua Zn₃Nb₂O₈. Sementara itu, hasil analisis metalografi memperlihatkan bahwa di bawah suhu 1100°C-1400°C ukuran butir pelet ZnO-Nb₂O₅ bertambah dengan penambahan Nb₂O₅ tetapi mengecil kembali setelah melewati harga konsentrasi tertentu. Dari data ini juga diketahui bahwa pada diagram fase ZnO-Nb₂O₅ terdapat daerah larutan padat. Pada suhu $\geq 1300^\circ\text{C}$ terdapat penyinteran fase cair yang telah mengakibatkan butir cenderung bulat.

Kata kunci: varistor, struktur mikro, larutan padat, ZnO, Nb₂O₅

ABSTRACT

EXPERIMENTAL STUDY ON MICROSTRUCTURE DEVELOPMENT OF BINARY SISTEM ZnO-Nb₂O₅ SINTERED AT 1100°C-1400°C. In order to find effective (simple) varistor, in this work effect of Nb₂O₅ addition on microstructure development and it's mechanism was studied experimentally. The study was conducted by sintering ZnO added with 0-1% mole Nb₂O₅ at 1100°C-1400°C in air for 1 hour and analyzing the sintered pellets using optical and electron

microscope (SEM) and x-ray diffractometer. The x-ray diffraction analysis showed that in Nb_2O_5 added-ZnO ($\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$) pellets sintered at 1100°C - 1400°C , second phase of $\text{Zn}_3\text{Nb}_2\text{O}_8$ existed. On the other hand, the metallographic analysis showed that at sintering temperature of 1100°C - 1400°C , grain size of $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ pellets increased with increasing of Nb_2O_5 , however, the grain size decreased again after the concentration of Nb_2O_5 exceeding certain value. From this data it was known also, that there was solid solution area in $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ phase diagram. At sintering temperature $\geq 1300^\circ\text{C}$, there was liquid phase sintering that make grains become rounded.

Key words : varistor, microstructure, solid solution, ZnO, Nb_2O_5

PENDAHULUAN

Asokan dkk.[1] mendapatkan data bahwa ukuran butir pelet sinter ZnO bertambah besar dengan penambahan Nb_2O_5 hingga 0,2% berat dan mengecil kembali setelah melewati konsentrasi tersebut. Keadaan yang sama mereka dapatkan pada setiap suhu sinter antara 900°C dan 1300°C . Data yang sama didapatkan pula oleh Dani dkk.[2] ketika melakukan penyinteran pelet ZnO yang didop Nb_2O_5 sebesar 0,0314 hingga 0,157% berat pada suhu 1100°C . Pada data Dani dkk.[2], butir pelet ZnO yang didoping dengan Nb_2O_5 cenderung lebih besar dari pada butir ZnO murni. Dengan memperhatikan teori kimia cacat (defect chemistry), seharusnya mekanisme percepatan pertumbuhan butir pada $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ adalah karena ion Nb^{5+} masuk ke substitusi Zn pada kristal ZnO dan menghasilkan cacat kekosongan Zn yang kemudian memacu pertumbuhan butir. Hal ini berarti ZnO dan Nb_2O_5 harus membentuk larutan padat substitusi. Tetapi jika dikaitkan dengan diagram fase $\text{ZnO-Nb}_2\text{O}_5$ yang diusulkan oleh Pollard A.J.[3], pada pelet ZnO yang ditambahi Nb_2O_5 yang disinter pada suhu di bawah 1300°C tidak terdapat pembentukan larutan padat karena sesuai diagram fase itu, fase yang terbentuk adalah ZnO dan $3\text{ZnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ jika konsentrasi Nb_2O_5 lebih kecil dari pada 24 % mol, dan $3\text{ZnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ dan $\text{ZnO} \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5$ jika

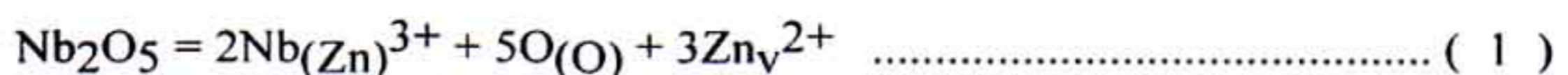
konsentrasi Nb₂O₅ antara 24 dan 50 % mol. Dari sisi pembentukan larutan padat, dua data di atas yaitu data yang berasal dari Asokan dkk.[1] dan Dani dkk.[2] di satu sisi, dan data yang berasal dari Pollard A.J.[3] di sisi lain saling bertentangan.

Berkaitan dengan data-data di atas, terdapat dua kemungkinan yang sangat menarik untuk diteliti yaitu pertama, terdapat suatu mekanisme baru yang berbeda dengan mekanisme kimia cacat artinya meskipun Nb₂O₅ tidak larut tetapi pada konsentrasi tertentu dapat memacu pertumbuhan butir. Kedua, diagram fase ZnO-Nb₂O₅ yang diusulkan oleh Pollard A.J.[3] mungkin mempunyai kekurangan terutama pada konsentrasi Nb₂O₅ rendah. Mungkin saja pada konsentrasi tertentu dan pada selang suhu tertentu secara terbatas Nb₂O₅ larut padat di dalam ZnO dan menghasilkan cacat kekosongan Zn yang dapat memacu pertumbuhan butir. Kedua kemungkinan ini sangat penting untuk diketahui dalam rangka mencari data untuk pembuatan varistor ZnO yang efektif[4-8]. Varistor yang efektif di sini diartikan sebagai varistor dengan oksida tambahan yang minimal[9]. Dengan latar belakang tersebut maka pada makalah ini dibahas pengaruh penambahan Nb₂O₅ terhadap struktur mikro pelet ZnO yang disinter pada suhu 1100°C hingga 1400°C.

TEORI DAN HIPOTESIS

Teori

Secara teoritis jika Nb₂O₅ larut padat di dalam ZnO, maka larutan padat yang terbentuk akan berbentuk Nb_yZn_{1-y}O dan akomodasi ion Nb⁵⁺ di dalam subkisi Zn kristal ZnO akan menghasilkan reaksi sebagai berikut:



dengan, $Nb(Zn)^{3+} = \text{Ion } Zn_v^{2+}$ yang masuk ke subkisi Zn di dalam kristal ZnO

$O(O) = \text{Ion } O^{2-}$ yang masuk ke subkisi oksigen di dalam kristal ZnO

$Zn_v^{2+} = \text{Cacat kekosongan Zn di dalam kristal ZnO}$

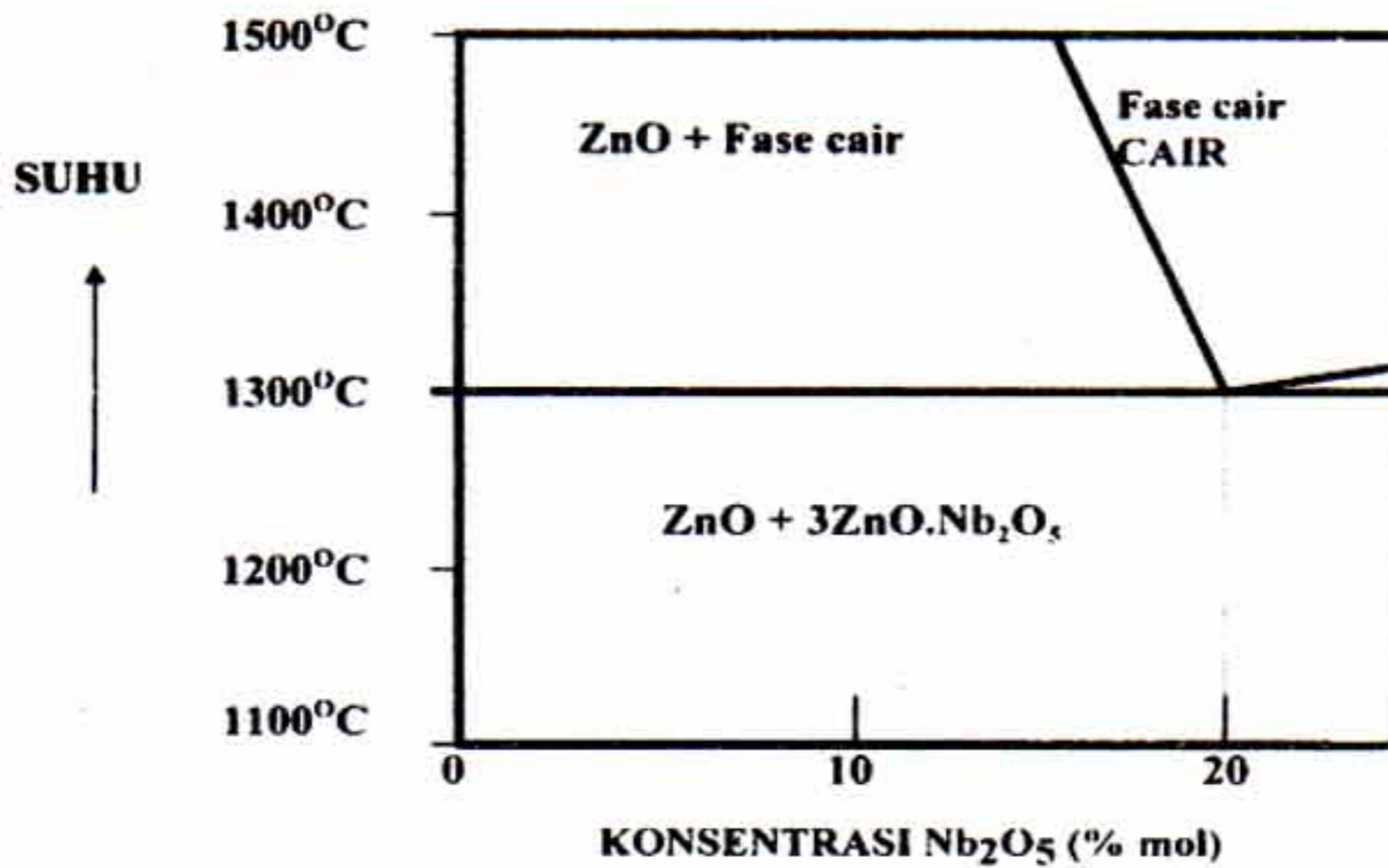
Cacat kekosongan Zn (Zn_v) akan mempercepat difusi kation di dalam pelet ZnO yang akhirnya mempercepat pertumbuhan butir. Jika hal ini terjadi, maka ukuran butir pelet sinter ZnO yang ditambah Nb_2O_5 (sering ditulis ZnO- Nb_2O_5) akan lebih besar dari pada ukuran butir pelet sinter ZnO murni.

Hipotesis

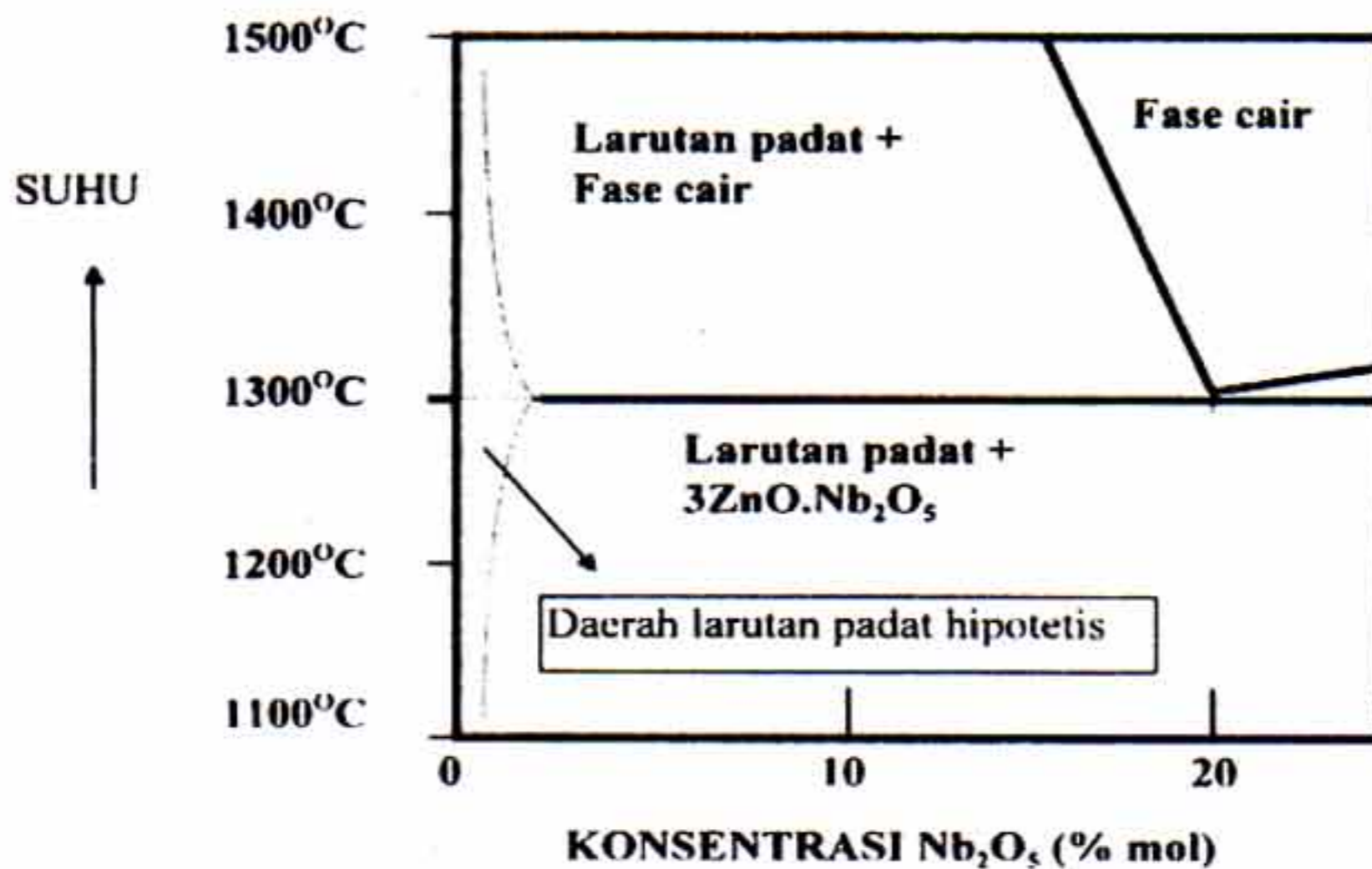
Sebagian dari diagram fase ZnO- Nb_2O_5 dari Pollard A.J.[3] pada Gambar 1 memperlihatkan adanya eutektik pada suhu 1300°C . Konsekuensi dari kondisi ini adalah bahwa penyinteran ZnO- Nb_2O_5 baik di bawah 1300°C maupun di atas 1300°C tidak akan menghasilkan larutan padat. Pada suhu sinter di bawah suhu 1300°C hingga konsentrasi Nb_2O_5 sekitar 24 % mol, pada pelet sinter ZnO- Nb_2O_5 terdapat dua fase padat yaitu ZnO dan $3ZnO \cdot Nb_2O_5$ ($Zn_3Nb_2O_6$). Hal yang sama terjadi juga pada pelet yang disinter pada suhu di atas 1300°C setelah mengalami pendinginan kembali. Jika keadaan-keadaan ini benar, maka seharusnya tidak akan ada pemacuan pertumbuhan butir pada pelet ZnO yang ditambah Nb_2O_5 yang disinter pada suhu di bawah 1300°C . Hal ini berarti pemacuan pertumbuhan butir sebagaimana yang ditemukan oleh Asokan dkk.[1] dan Dani dkk.[2] tidak terjadi.

Berdasarkan data yang ditemukan oleh Asokan dkk.[1] dan Dani dkk.[2], diduga terdapat suatu kondisi di mana Nb_2O_5 larut padat yaitu pada konsentrasi Nb_2O_5 yang relatif sangat kecil. Berdasarkan dugaan ini di sini diusulkan suatu diagram fase hipotetis yaitu seperti yang diperlihatkan pada Gambar 2. Berdasarkan diagram fase ZnO- Nb_2O_5 hipotetis Gambar 2 pada penelitian ini dilakukan penyinteran ZnO dan

ZnO-Nb₂O₅ pada empat suhu sinter yaitu 1100°C, 1200°C, 1300°C dan 1400°C dengan dugaan bahwa pada suhu 1100°C hingga 1400°C terdapat daerah larutan padat.



Gambar 1. Diagram fase ZnO-Nb₂O₅ yang diusulkan A.J. Pollard[3].



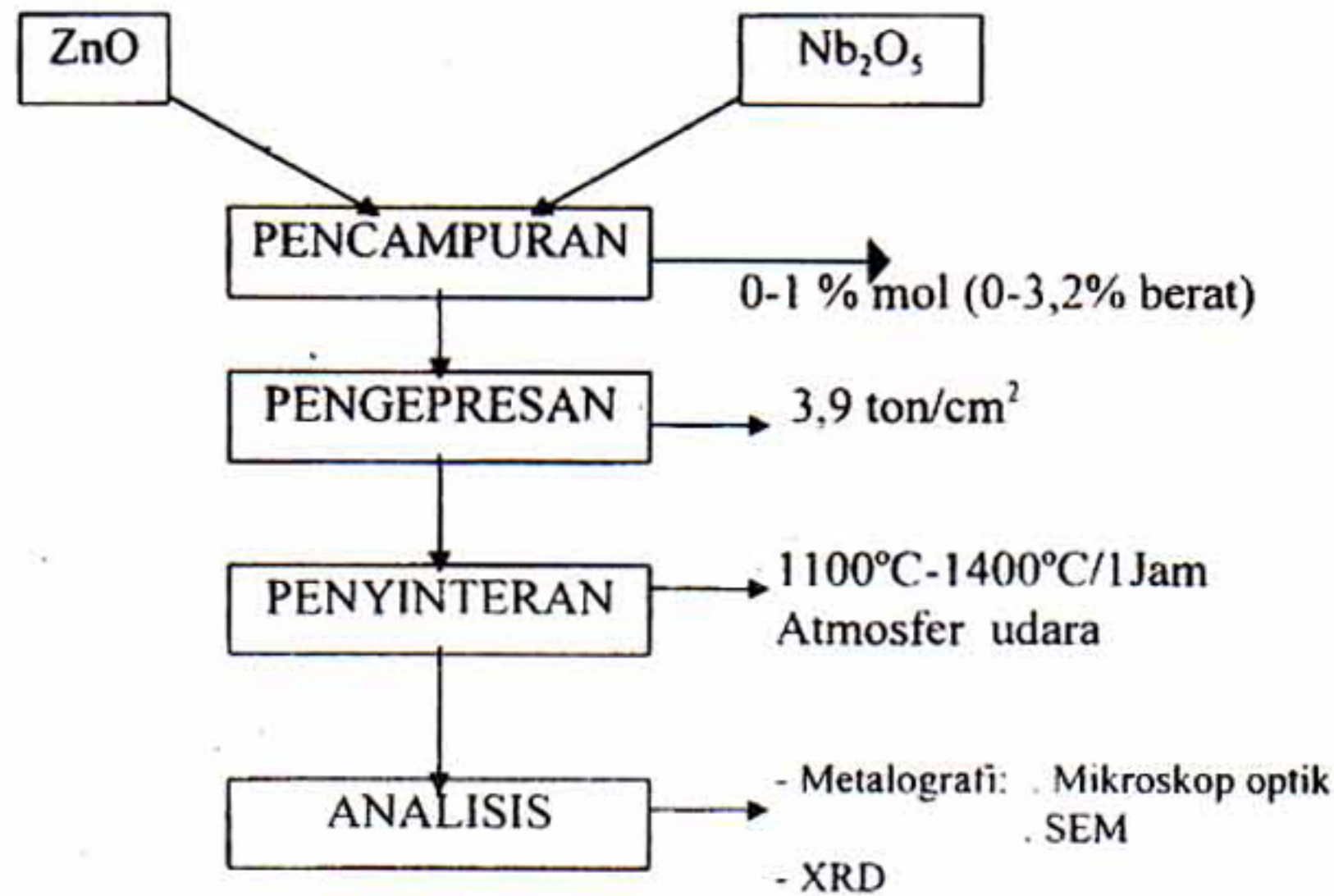
Gambar 2. Diagram fase ZnO-Nb₂O₅ hipotetis.

PERCOBAAN

Serbuk ZnO dicampur dengan serbuk Nb₂O₅ sesuai komposisi pada Tabel 1. Hasil campuran diaduk hingga homogen dengan stirer magnetik di dalam media aceton selama 1 jam. Setelah homogen, serbuk campuran dikeringkan dengan pemanasan pada suhu 60°C selama 24 jam. Serbuk dari masing-masing campuran dipres dengan tekanan 3,9 ton/cm² untuk menghasilkan pelet mentah. Pelet mentah yang dihasilkan kemudian disinter pada suhu 1100°C, 1200°C, 1300°C dan 1400 °C selama 1 jam di dalam atmosfer udara. Kurang lebih setengah dari masing-masing pelet sinter dipotong dan dimetalografi. Metalografi dilakukan melalui pengampelasan secara berjenjang menggunakan kertas ampelas nomor 240, 400, 600, 800, 1000, 1500, 2400 dan 4000 dan pemolesan menggunakan *diamond paste* sebagai zat pembantu. Pemotretan untuk mendapatkan foto struktur mikro setelah permukaan setiap cuplikan dietsa menggunakan larutan campuran CH₃COOH dan H₂O dengan perbandingan 1: 500 dilakukan menggunakan mikroskop optik. Untuk mengkonfirmasi kehadiran fase kedua, beberapa sampel dievaluasi menggunakan difraksi sinar-x. Sudut difraksi sinar-x (2θ) diambil dengan metode *continuous counting*.

Tabel 1. Komposisi campuran ZnO dan Nb₂O₅ dalam % mol.

No.	ZnO (% mol)	Nb ₂ O ₅ (% mol)
1.	100	0
2.	99,9835	0,0165
3.	99,9170	0,0830
4.	99,8410	0,1540
5.	99,6900	0,3100
6.	99	1



Gambar 3. Diagram alir langkah percobaan

HASIL PERCOBAAN

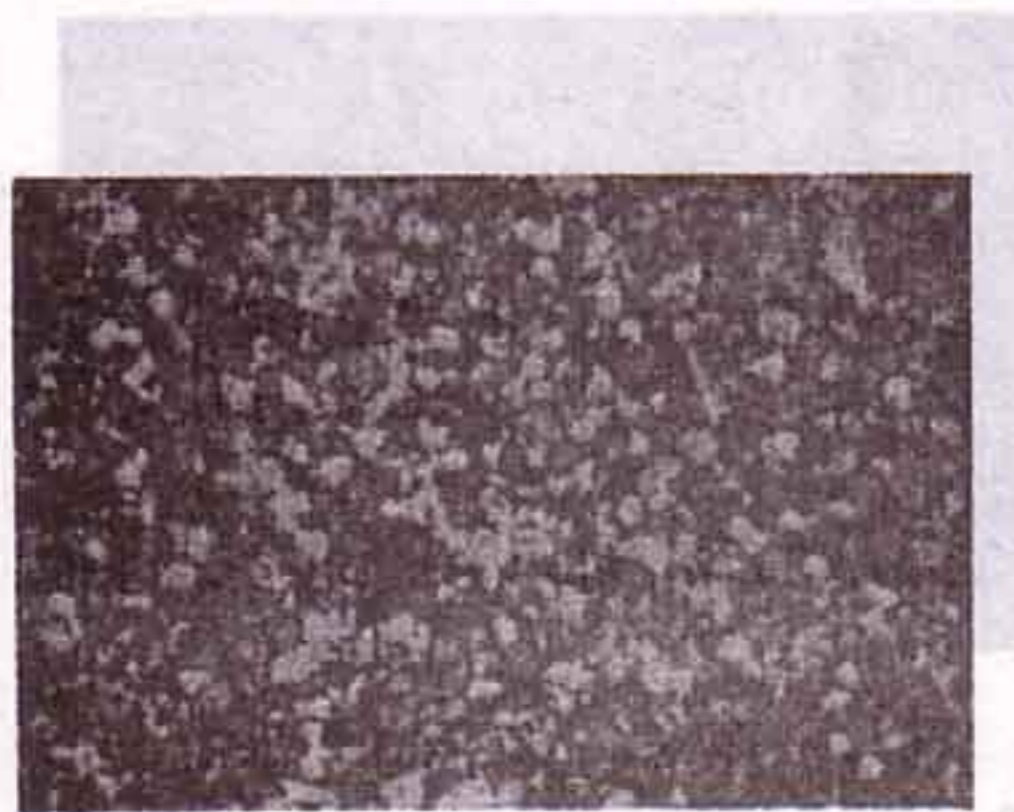
Struktur Mikro

Struktur mikro pelet paduan ZnO-Nb₂O₅ yang disinter pada suhu 1100-1400°C selama 1 jam diperlihatkan pada Gambar 4-7. Dari gambar-gambar ini dapat dilihat bahwa ukuran butir berubah mengikuti kecenderungan tertentu. Pada suhu sinter di bawah 1300°C, ukuran butir pelet sinter yang ditambahi Nb₂O₅ (pelet ZnO-Nb₂O₅) cenderung lebih besar dari pada ukuran butir pelet ZnO murni. Ukuran butir membesar seiring dengan pertambahan konsentrasi Nb₂O₅, tetapi mengecil kembali setelah melewati harga konsentrasi Nb₂O₅ tertentu. Diduga pembesaran butir seiring dengan proses pembentukan larutan padat antara ZnO dan Nb₂O₅ dan di sekitar harga konsentrasi Nb₂O₅ di mana butir mengecil kembali terdapat batas kelarutan Nb₂O₅ di dalam ZnO pada suhu sinter tertentu. Pertumbuhan butir yang teraktivasi oleh masuknya ion Nb⁵⁺ kedalam kisi ZnO sangat dimungkinkan melalui reaksi persamaan

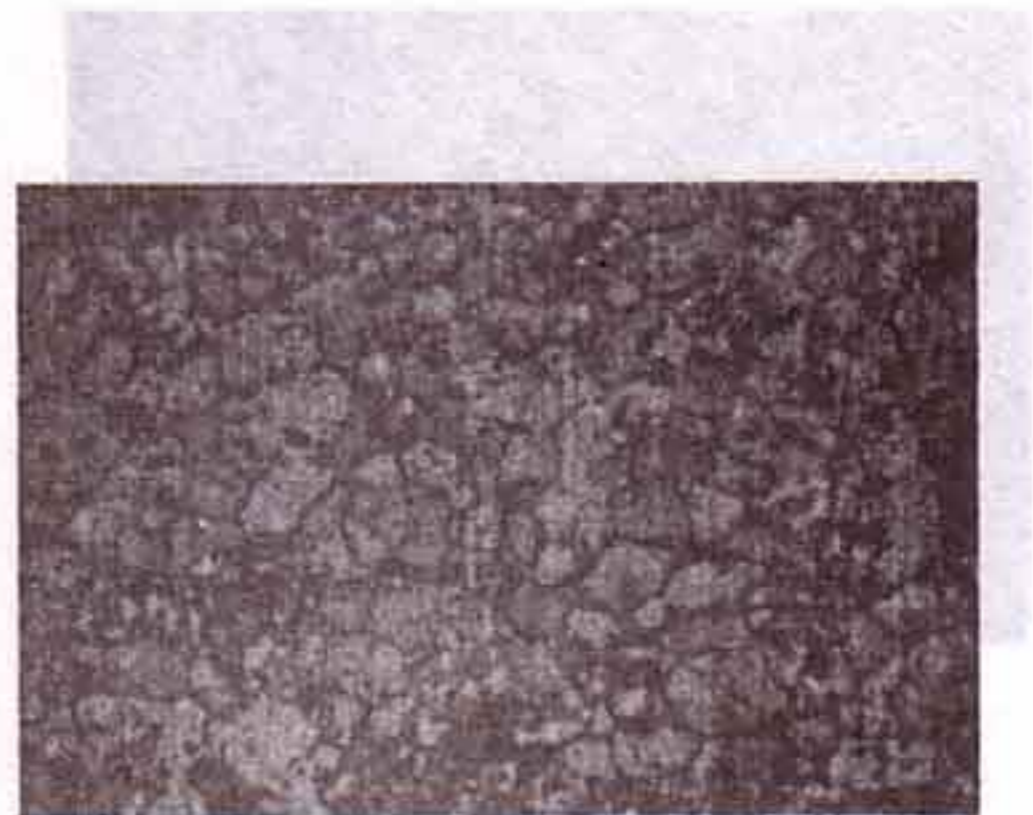
(1). Berdasarkan persamaan (1) masuknya ion Nb^{5+} ke dalam kisi ZnO telah menghasilkan cacat kekosongan Zn (Zn_v) yang secara teoritis dapat mempercepat difusi kation yang kemudian mengaktivasi pertumbuhan butir. Data yang sangat penting lainnya yang dapat diambil dari Gambar 4-7 adalah bahwa pada sampel yang ditambahi Nb_2O_5 dan disinter pada suhu di bawah $1300^{\circ}C$ tidak terdapat fase cair selama penyinteran. Pada suhu sinter di bawah $1300^{\circ}C$, penyinteran yang terjadi merupakan penyinteran fase padat.

Pada suhu $1300^{\circ}C$ dan $1400^{\circ}C$, kecenderungan perubahan ukuran butir terhadap perubahan konsentrasi Nb_2O_5 identik dengan kecenderungan yang sama yang terdapat pada pelet yang disinter pada suhu di bawah $1300^{\circ}C$. Namun untuk suhu $1300^{\circ}C$ dan $1400^{\circ}C$ ini, di atas konsentrasi tertentu (setelah perbesaran ukuran butir berhenti) pada sampel terdapat fase cair yang berada di batas butir (warna putih) seperti diperlihatkan pada Gambar 6E dan 6F, 7D sampai dengan 7F serta Gambar 8. Pada sampel yang mengandung fase cair, butir-butir pelet sinter cenderung bulat (*rounded*) seperti terlihat pada Gambar 6E dan 6F serta 7D sampai dengan 7F. Konsentrasi Nb_2O_5 di mana fase cair mulai muncul (K_b) untuk suhu $1300^{\circ}C$ dan $1400^{\circ}C$ berbeda. Meski tidak ditampilkan secara kuantitatif, berdasarkan data struktur mikro K_b untuk suhu $1300^{\circ}C$ lebih besar dari pada K_b untuk suhu $1400^{\circ}C$.

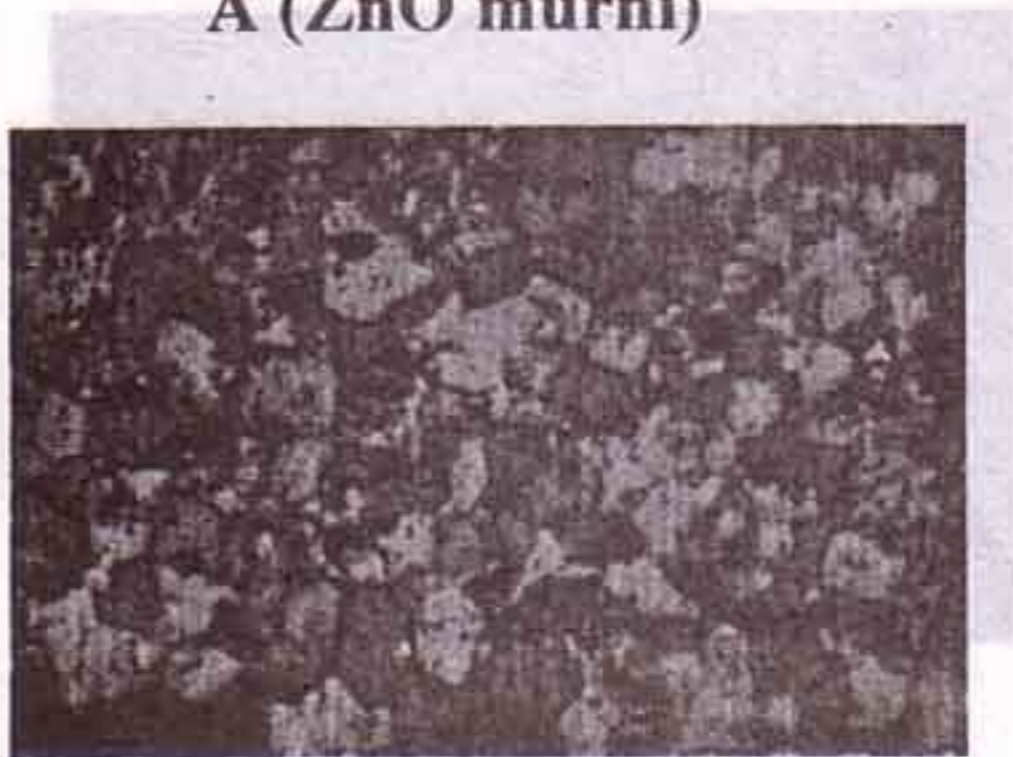
Dari data yang telah dibahas di atas, diduga pada sistem biner ZnO- Nb_2O_5 terdapat daerah larutan padat yang mirip dengan daerah tertentu yang dibatasi garis putus-putus pada Gambar 2. Namun dari data struktur mikro batas antara larutan padat dan fase cair untuk suhu lebih besar sama dengan $1300^{\circ}C$, dan antara larutan padat dan fase padat $3ZnO.Nb_2O_5$ ($Nb_2Zn_3O_8$) untuk suhu di bawah $1300^{\circ}C$ tidak dapat ditentukan secara eksak (teliti).



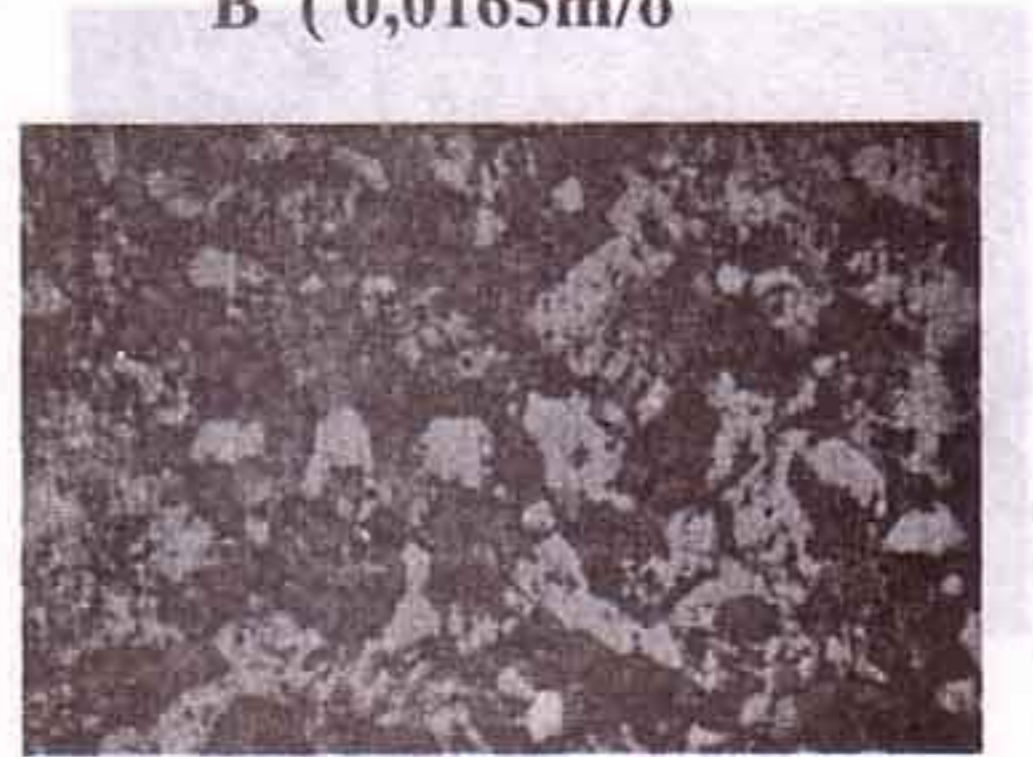
A (ZnO murni)



B (0,0165m/o



C (0,083 m/o Nb₂O₅)



D (0,15 m/o

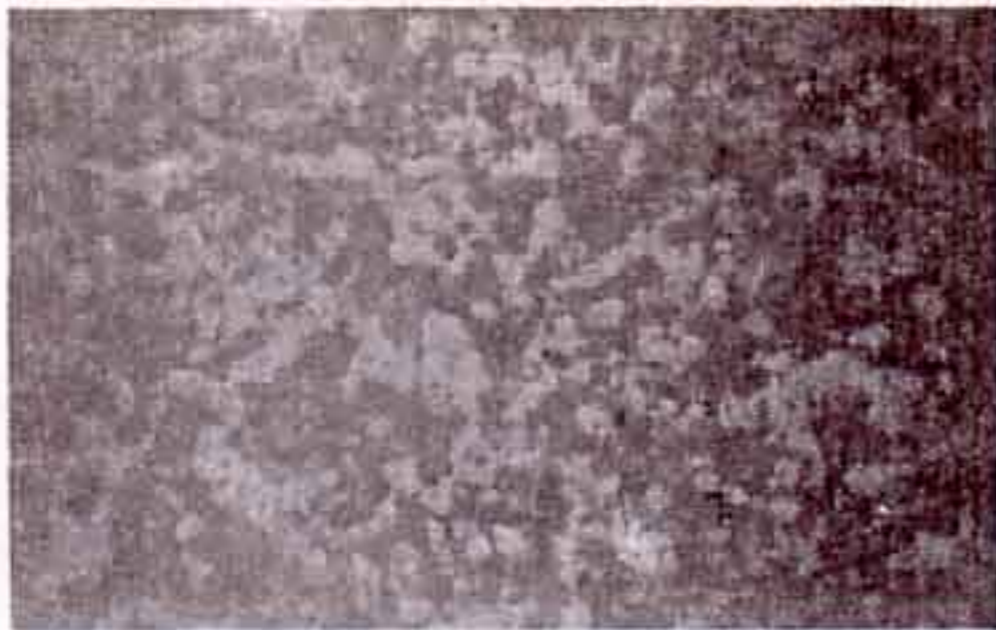


E (0,31 m/o Nb₂O₅)



F (1 m/o Nb₂O₅)

Gambar 4. Struktur mikro pelet ZnO-Nb₂O₅ disinter
1100°C/1jam (425x).



A (ZnO murni)



B (0,0165m/o Nb₂O₅)



C (0,083 m/o Nb₂O₅)



D (0,15 m/o Nb₂O₅)

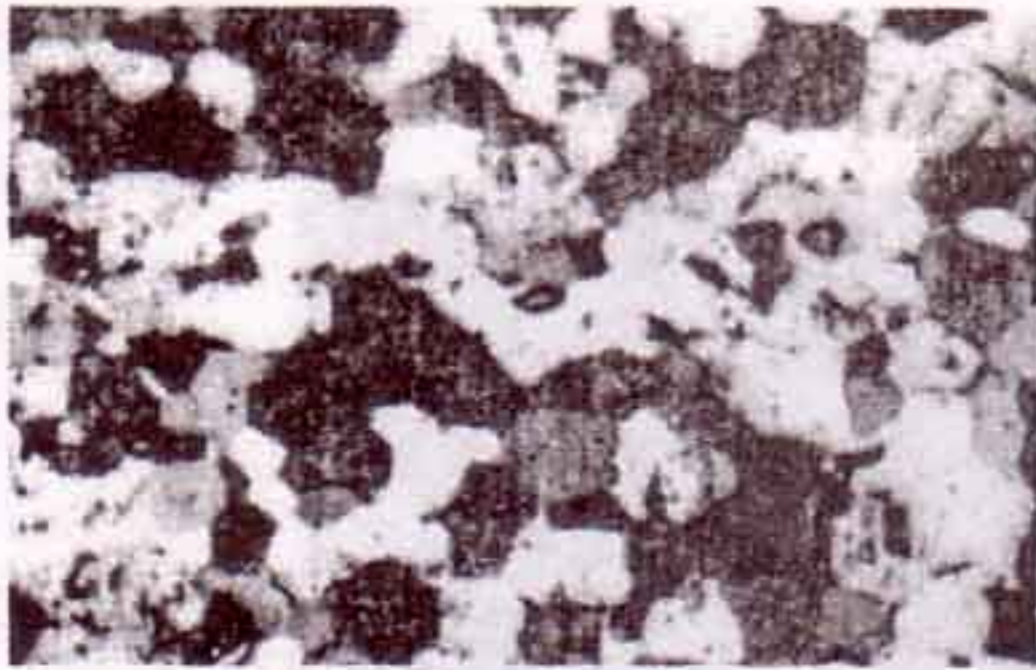


E (0,31 m/o Nb₂O₅)



F (1 m/o Nb₂O₅)

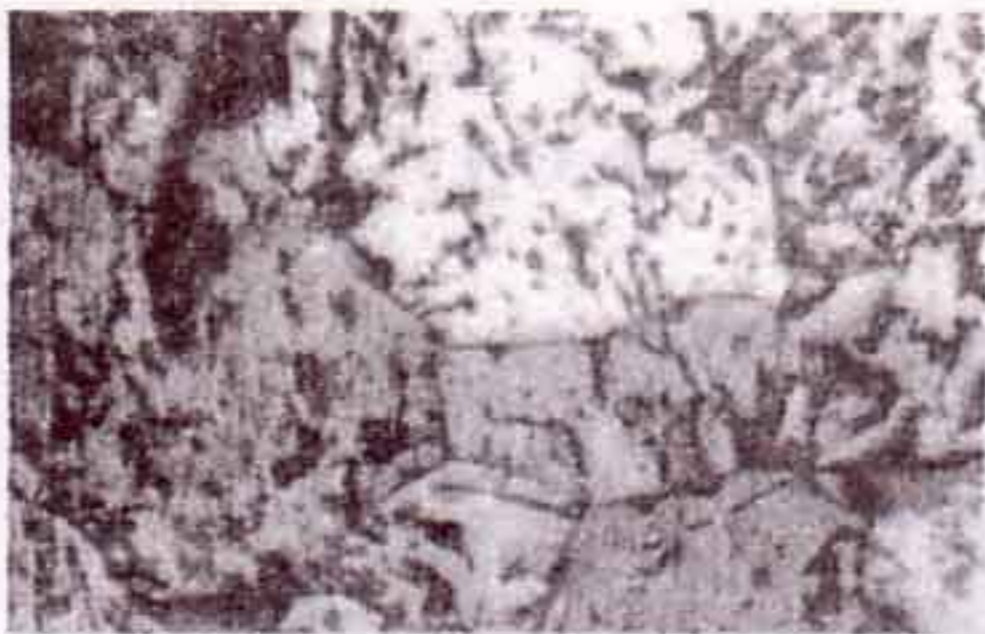
Gambar 5. Struktur mikro pelet ZnO-Nb₂O₅ disinter
1200°C/1jam (425x).



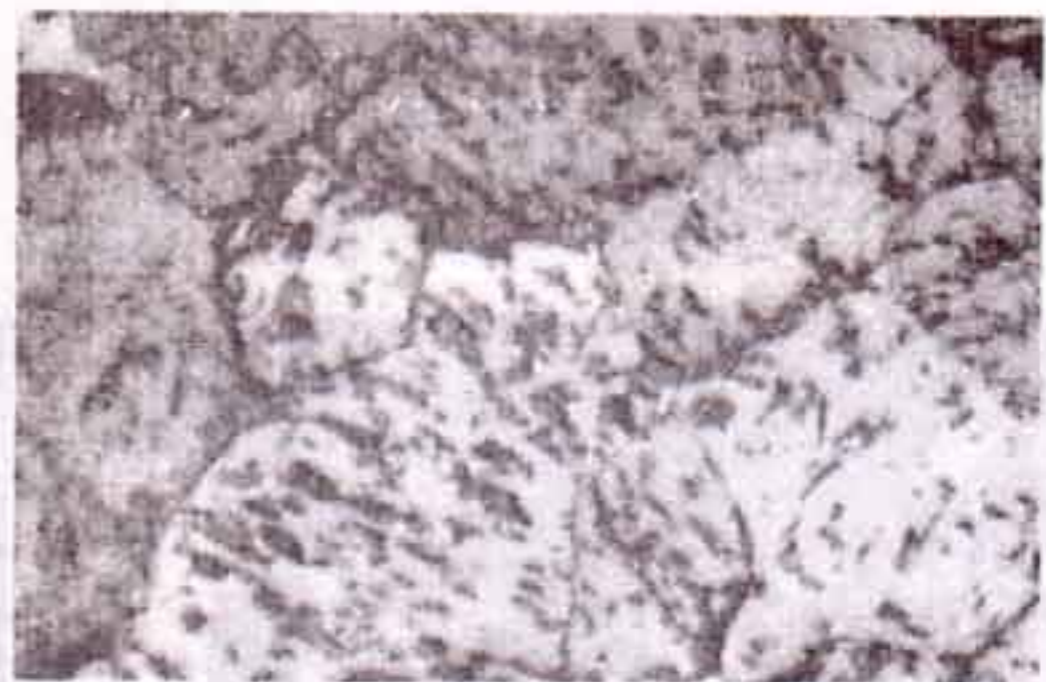
A (ZnO murni)



B (0,0165m/o Nb₂O₅)



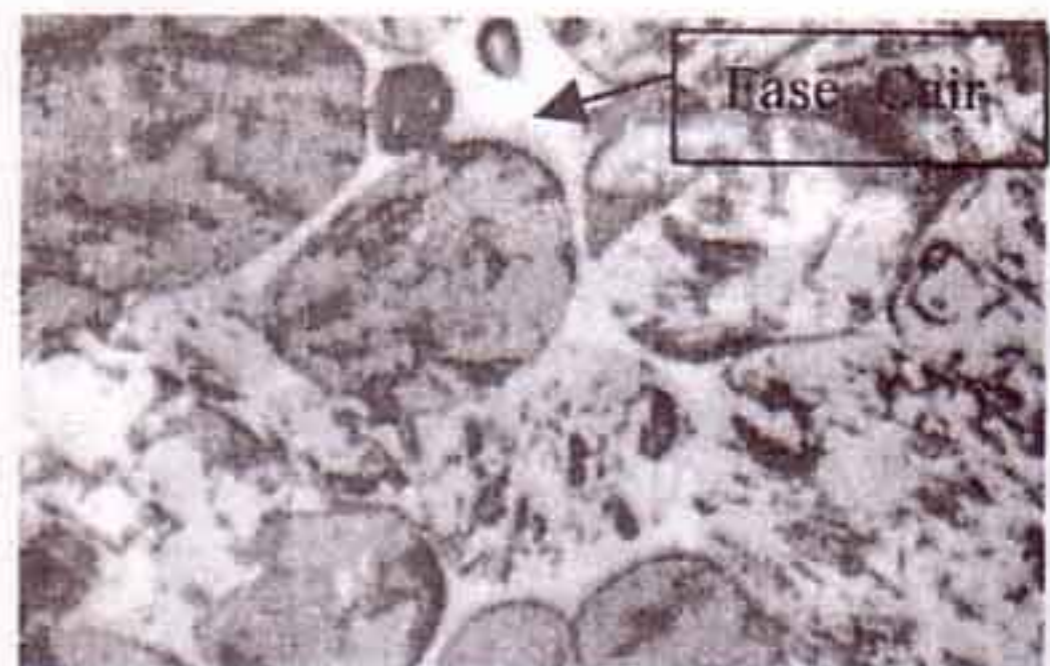
C (0,083 m/o Nb₂O₅)



D (0,15 m/o Nb₂O₅)



E (0,31m/o Nb₂O₅)

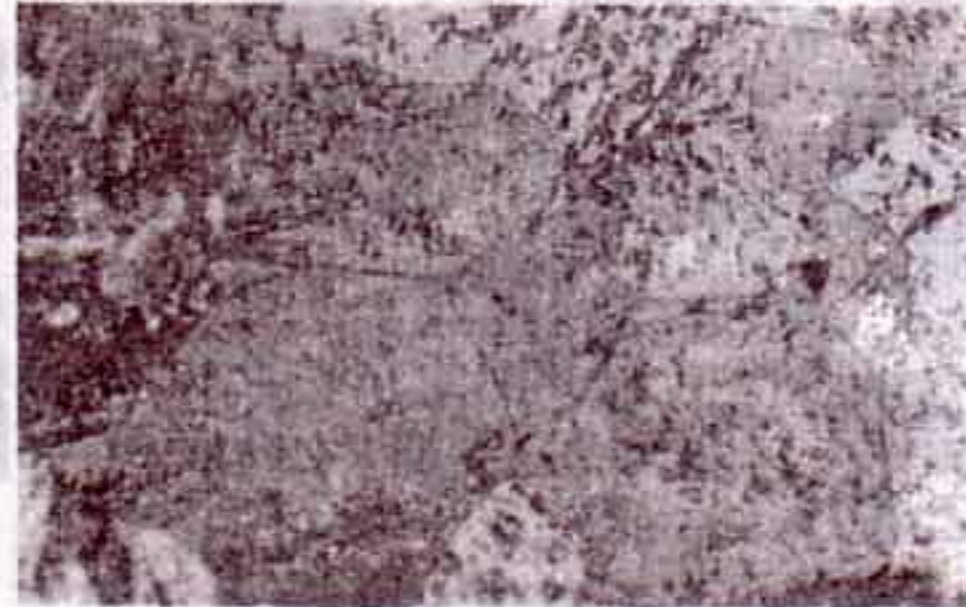


F (1 m/o Nb₂O₅)

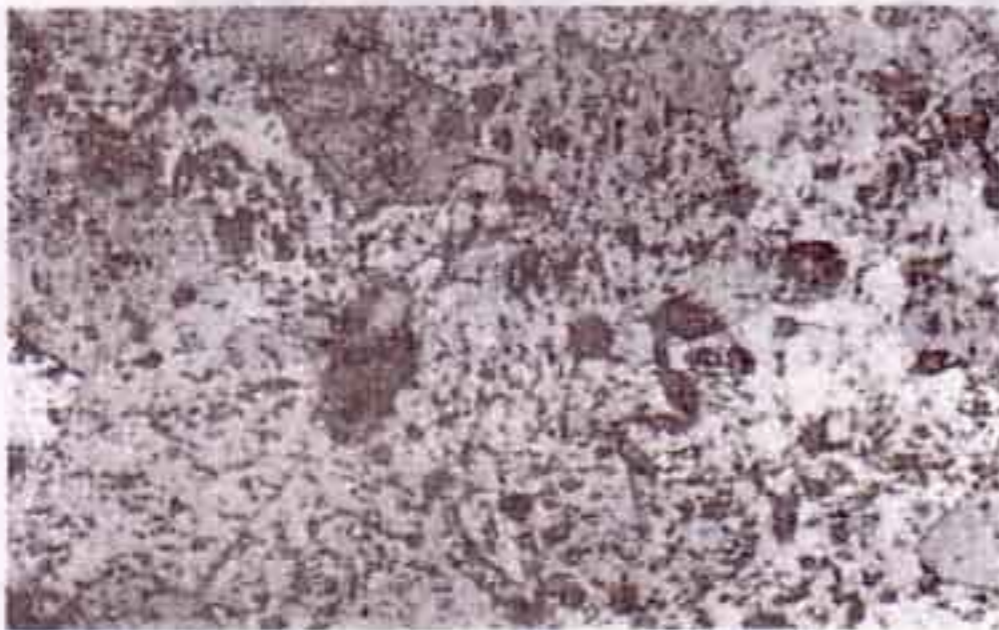
Gambar 6. Struktur mikro pelet ZnO-Nb₂O₅ disinter 1300°C/1jam (425x).



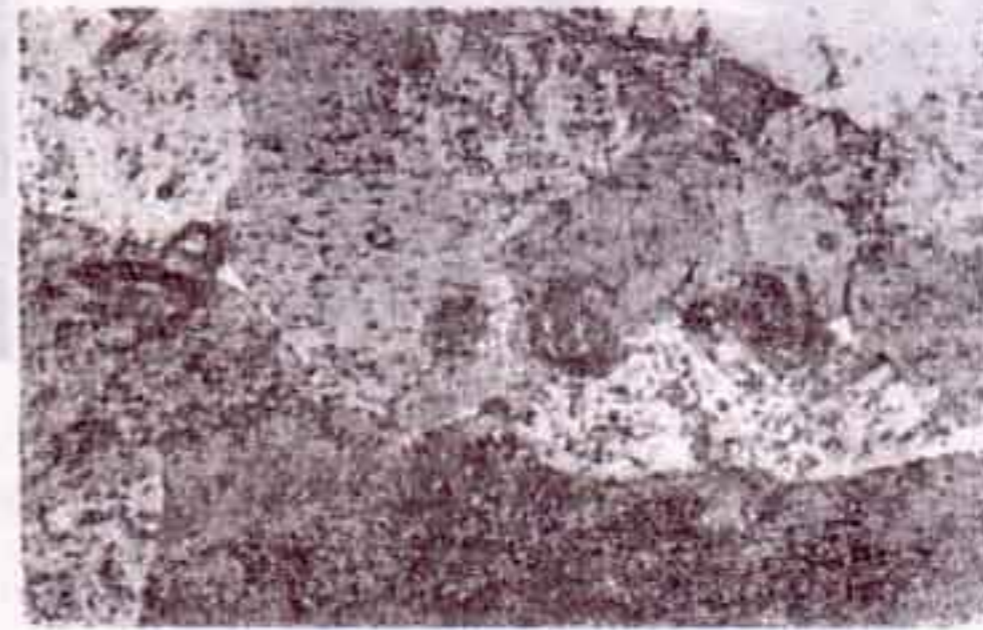
A (ZnO murni)



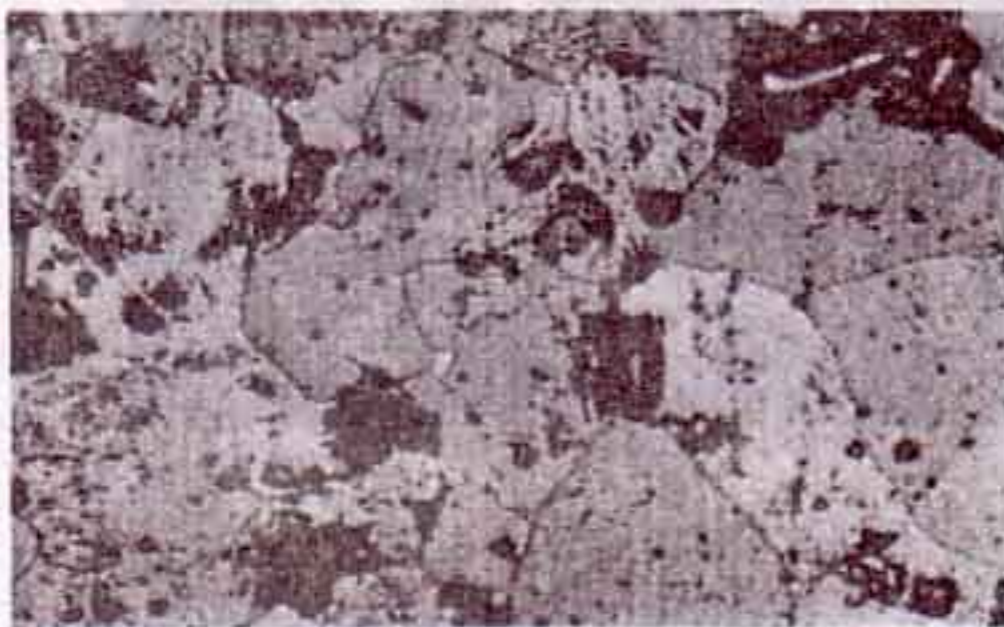
B (0,0165m/o Nb₂O₅)



C (0,083 m/o Nb₂O₅)



D (0,15 m/o Nb₂O₅)



E (0,31m/o Nb₂O₅)

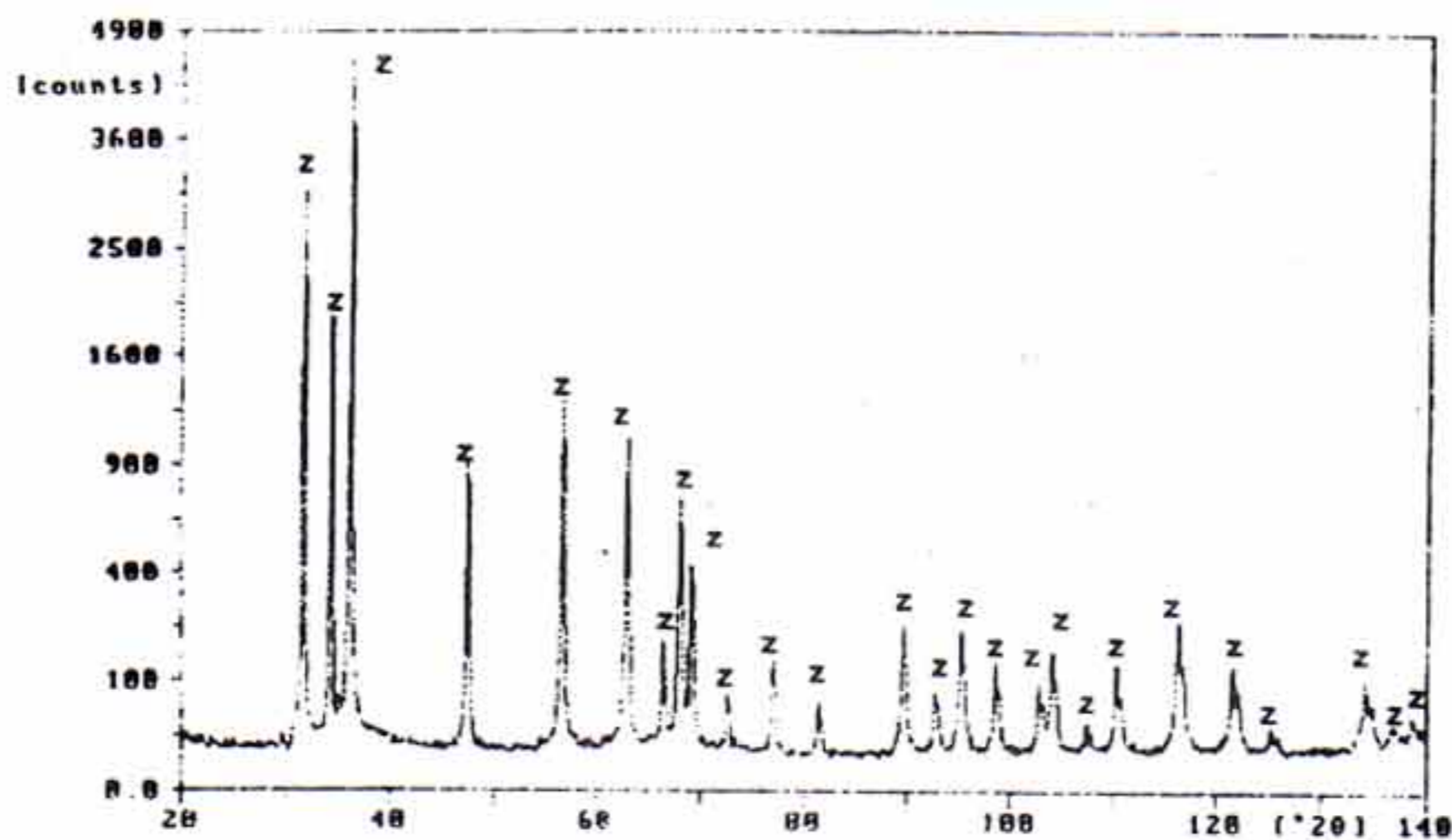


F (1 m/o Nb₂O₅)

Gambar 7. Struktur mikro pelet ZnO-Nb₂O₅ disinter 1400°C/1jam (230x).



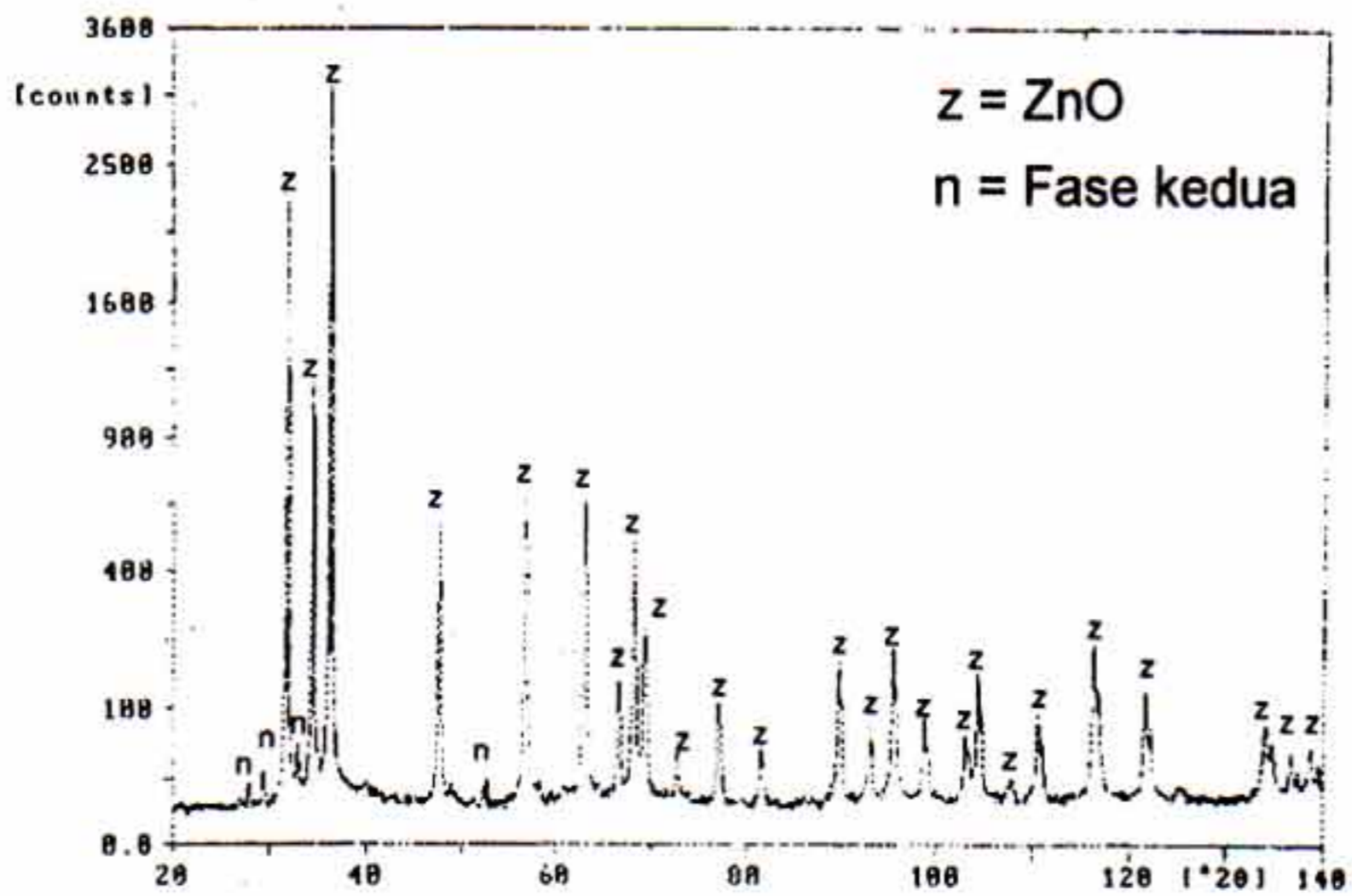
Gambar 8. Struktur mikro sampel ZnO+1%mol Nb₂O₅ disinter 1400°C/1Jam (Difoto menggunakan SEM mode BSE), memperlihatkan kehadiran fase cair berwarna putih (lihat tanda panah).



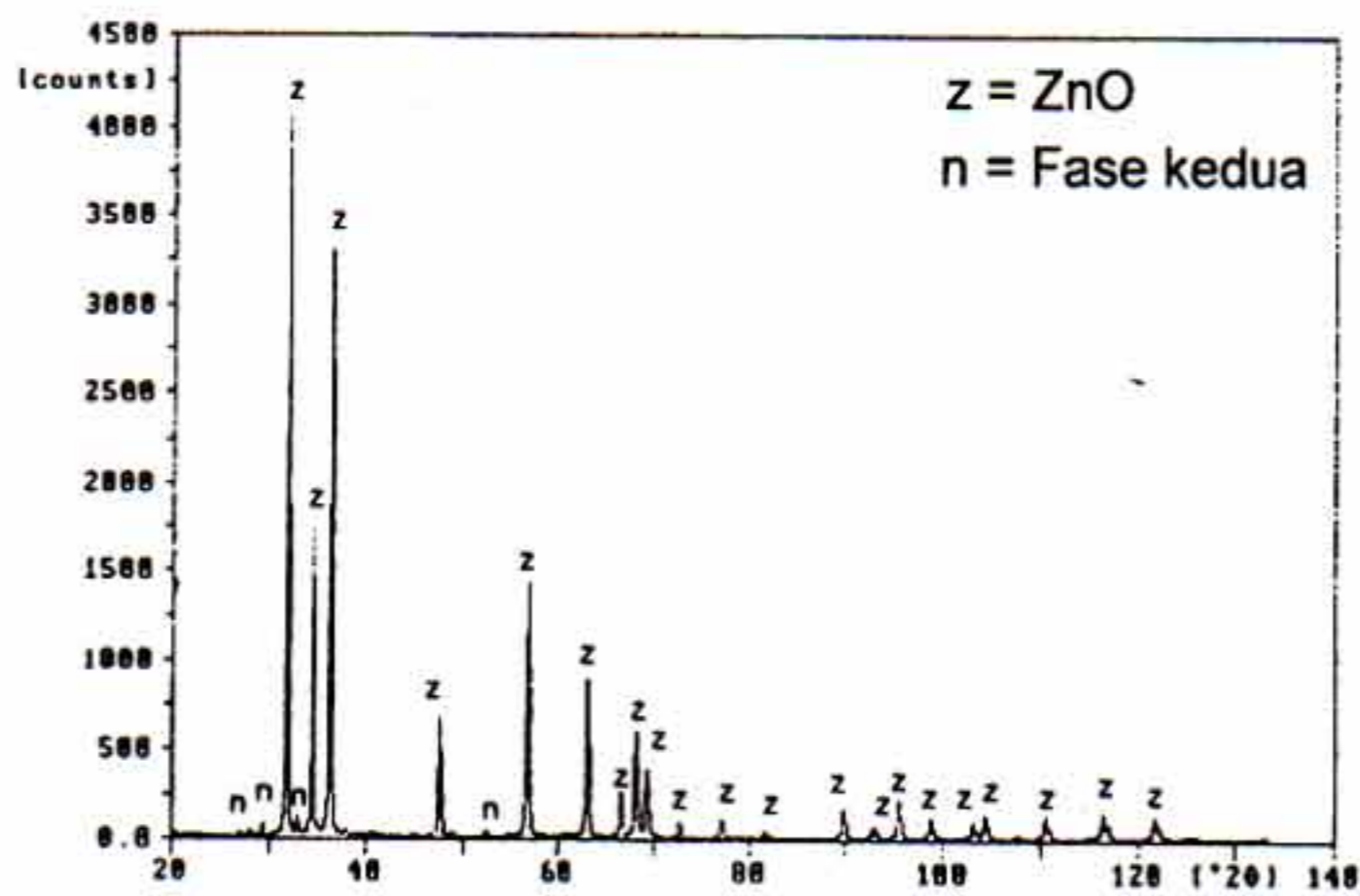
Gambar 9. Pola difraksi sinar-x ZnO murni.

Analisis Difraksi Sinar-x

Hasil analisis difraksi sinar-x untuk sampel dengan kandungan Nb_2O_5 cukup signifikan yang disinter di bawah 1300°C yang diwakili oleh suhu 1200°C dan sampel yang disinter di atas suhu 1300°C yang diwakili oleh suhu 1400°C (dengan anggapan bahwa 1300°C adalah suhu eutektik) serta sampel ZnO murni sebagai pembanding diperlihatkan masing-masing pada Gambar 10, 11 dan 9. Jika dibandingkan dengan sampel ZnO murni (Gambar 9), maka diketahui bahwa pada sampel yang disinter pada suhu 1200°C (Lihat Gambar 10) dan 1400°C (Lihat Gambar 11) terdapat fase kedua yaitu $\text{Nb}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$. Data ini bersesuaian dengan data diagram fase yang diusulkan oleh Pollard A.J. yang memperlihatkan adanya fase padat $\text{Nb}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$. Jika dibandingkan dengan Gambar 10, Gambar 11 juga memperlihatkan bahwa hanya sebagian fase cair yang terbentuk selama penyinteran yang berkristalisasi menjadi $\text{Nb}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$. Dengan melihat data struktur mikro Gambar 4-7, dan menghubungkannya dengan kehadiran fase $\text{Nb}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$, maka dapat diketahui bahwa fase kedua $\text{Nb}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$ inilah yang menyebabkan ukuran butir mengecil kembali setelah batas kelarutan Nb_2O_5 dilewati. Hal ini terjadi karena fase padat $\text{Nb}_2\text{Zn}_3\text{O}_8$ yang tersegregasi di batas butir menghalangi pergerakan batas butir [10,11].



Gambar 10. ZnO + 0.31 % mol Nb₂O₅ suhu sinter 1200°C.



Gambar 11. ZnO + 0.75 % mol Nb₂O₅ suhu sinter 1400°C.

KESIMPULAN

1. Ditemukan suatu daerah larutan padat pada diagram fase ZnO-Nb₂O₅ yang menyebabkan diagram fase ZnO- Nb₂O₅ yang diusulkan oleh Pollard A.J. [3] harus dikoreksi.
1. Di daerah larutan padat pada suhu 1100-1400°C, ukuran butir bertambah besar dengan penambahan konsentrasi Nb₂O₅, tetapi mengecil kembali setelah melewati batas kejenuhan.
2. Pada suhu lebih besar atau sama dengan 1300°C terdapat fase cair yang menyebabkan butir cenderung bulat.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini dibiayai oleh Dewan Riset Nasional melalui LIPI di bawah kontrak perjanjian no. 13/SP/RUT/1999.

DAFTAR PUSTAKA

1. ASOKAN T. et.al., *J. Mater. Sci.*, 22 (1987)1019.
2. DANI GUSTAMAN, S., ENKIR, S., BAMBANG, A., SAEFUL, H., MUHAMAD YAMIN, ARI, H., SUPOMO, Laporan RUT VI tahun 1998/1999, tidak diterbitkan.
3. POLLARD, A.J., ZnO-Nb₂O₅ phase diagram, *J. Am. Ceram. Soc.* 44[12] (1961) 630.
4. DANI GUSTAMAN, S., SAEFUL, H., ENKIR, S., ARI, H., Pengaruh parameter penyinteran terhadap karakteristik E-J ZnO dan varistor ZnO-Bi₂O₃, Prosiding PISM III, Serpong 1998.