

## Evolusi Mikrostruktur Paduan Al-Cu-Mg-Cd Selama Proses Penuaan (Aging) pada Temperatur 200 °C

Bondan T. Sofyan

Jurusan Metalurgi, Fakultas Teknik Universitas Indonesia  
Kampus UI, Depok 16424 Tel. (021) 7863510

### Abstrak

Makalah ini mengamati evolusi mikrostruktur di dalam paduan Al-4Cu-0.3Mg-0.5Cd (wt. %) selama proses penuaan pada temperatur 200 °C. Ditemukan bahwa transformasi fasa paduan ini didominasi oleh transformasi klasik dalam paduan Al-Cu, yaitu: GP zones  $\rightarrow \theta'$   $\rightarrow \theta$ . Hasil mikroskop transmisi elektron analitis menunjukkan bahwa terdapat partikel Cd murni pada tahap penuaan lanjut. Partikel Cd murni ini berasosiasi dengan fasa  $\theta$ , baik di ujung pelat maupun pada bidang basalnya. Partikel kecil dengan morfologi serupa juga ditemukan di awal proses penuaan. Hal ini menunjukkan bahwa partikel Cd merupakan tempat nukleasi bagi fasa  $\theta$ , sehingga terjadi peningkatan dispersi  $\theta$ . Sebaliknya, hal ini juga menunjukkan bahwa partikel Cd dapat mengendap di permukaan antara  $\theta$  dan  $\alpha$ .

### Abstract

The present work observed the evolution of microstructure in an Al-4Cu-0.3Mg-0.5Cd (wt. %) alloy aged at 200 °C. The precipitation sequence in this alloy was found to be dominated by the binary Al-Cu alloy classical transformation, ie: GP zones  $\rightarrow \theta'$   $\rightarrow \theta$ . Analytical transmission electron microscope revealed that elemental Cd precipitates formed at later stages of ageing. These precipitates were associated with the  $\theta$  platelets, both on the rim and the broad facet of the precipitates. Small precipitates with similar morphology with the Cd precipitates were also observed at the early stages of ageing. These suggest that the Cd precipitates provide sites for  $\theta$  to nucleate, resulting in an increased dispersion of  $\theta$ . On the other hand, these also suggest that Cd nucleates heterogeneously at the  $\theta / \alpha$  interface

### 1. Pendahuluan

Paduan Al-Cu merupakan paduan penting dalam seri Aluminium 2xxx. Paduan ini merupakan paduan utama yang dipakai pada sebagian besar struktur pesawat terbang. Selain itu, paduan ini sangat sensitif terhadap penambahan unsur lain dalam jumlah kecil (*microalloying*), sehingga merupakan paduan dasar yang banyak digunakan untuk pengembangan material.

Salah satu unsur tambahan yang banyak menarik perhatian adalah Cadmium (Cd). Penambahan Cd pada paduan Al-Cu menyebabkan terbentuknya fase  $\theta'$  yang halus dan tersebar secara merata [1]. Hal ini meningkatkan kekerasan puncak secara dramatik. Seperti telah diketahui, fase  $\theta'$  memiliki morfologi pelat dengan bidang

basal (*habit planes*) sejajar dengan bidang  $\{001\}_{\alpha}$ . Pengaruh Cd dalam paduan aluminium ini identik dengan pengaruh In and Sn. Mekanisme bagaimana Cd/In/Sn mengekstensifkan presipitasi  $\theta'$  telah banyak diusulkan, antara lain oleh Ringer *et al.* [2], dimana ditemukan bahwa Sn membentuk kumpulan kecil (*clusters*) di awal proses penuaan yang diikuti dengan pengendapan  $\theta'$  pada kumpulan tersebut. Hal ini kemudian terlihat jelas setelah melewati tahap puncak, dimana partikel Sn melekat pada fase  $\theta'$ . Namun hal ini dibantah oleh Gao *et al.* [3] yang mengatakan bahwa keberadaan Cd/In/Sn didalam paduan Al-Cu menciptakan ketidakstabilan dan regangan (*strain*) di dalam struktur kristal matriks  $\alpha$ . Hal ini memudahkan terbentuknya  $\theta'$  secara merata. Menempelnya partikel Cd/In/Sn

pada  $\theta'$  setelah penuaan lanjut hanyalah merupakan eksek samping dari keseluruhan proses penuaan.

Penambahan Mg pada paduan Al-Cu menyebabkan perubahan besar pada proses penuaan. Efek yang terjadi tergantung dari rasio Cu:Mg di dalam paduan. Pada paduan dengan rasio Cu:Mg tinggi, penambahan Mg mempercepat pertumbuhan GP (Guinier Preston) zones dan telah banyak dibahas di berbagai makalah [4, 5]. Penambahan Cd ke dalam paduan Al-Cu-Mg menaikkan kekerasan puncak lebih lanjut dengan semakin halusanya penyebaran fase  $\theta'$  di dalam matriks [6].

Makalah ini akan mengamati lebih rinci proses transformasi fasa dan evolusi mikrostruktur di dalam paduan Al-Cu-Mg-Cd selama proses penuaan pada temperatur 200 °C dengan memakai TEM (*transmission electron microscope* / mikroskop transmisi elektron).

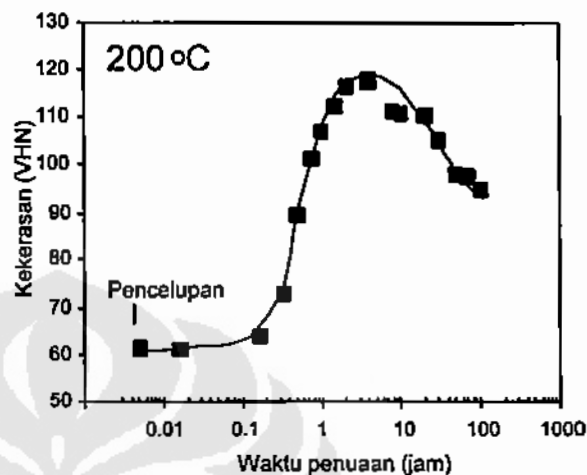
## 2. Metode

Paduan yang dipakai pada studi ini memiliki komposisi nominal Al-4Cu-0.3Mg-0.5Cd (wt. %). Paduan dibuat dengan menggunakan dapur induksi dalam kondisi vakum  $10^{-3}$  mbar. Sampel dari paduan dilaku larut (*solution treatment*) pada temperatur 525 °C selama 1 jam dalam dapur garam, diikuti dengan proses pencelupan ke dalam air. Selanjutnya proses penuaan dilakukan dalam dapur minyak silikon pada temperatur 200 °C. Pengujian kekerasan dilakukan dengan mesin uji Vickers dengan beban 5 kg. Sampel untuk TEM dibuat dengan metode *electropolish* dengan elektrolit 33 vol. % asam nitrat : 67 % metanol pada temperatur -25 °C. Evolusi mikrostruktur diamati dengan menggunakan TEM Philips CM20 pada tegangan 200 kV.

## 3. Hasil Dan Diskusi

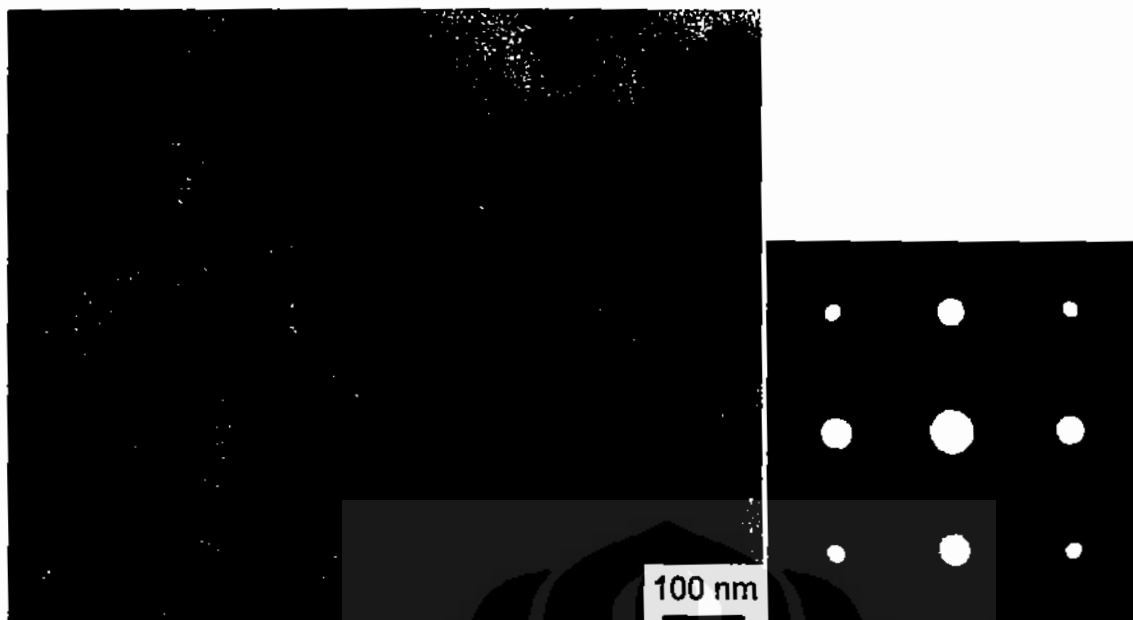
Kurva kekerasan dapat dilihat pada gambar 1. Terlihat bahwa setelah pencelupan (*as-quenched*) kekerasan paduan adalah ~ 62 VHN. Kekerasan ini stabil selama ~ 15 menit yang diikuti

dengan kenaikan drastis hingga mencapai puncaknya pada 119 VHN setelah 4 jam. Setelah itu, kekerasan kembali menurun yang menandai terjadinya penuaan berlebih (*overaged*) didalam material. Bentuk kurva ini sesuai dengan bentuk dasar dari kurva paduan dasar Al-Cu yang memiliki proses penuaan satu tahap karena proses transformasi fasa: GP zones  $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ .



Gambar 1. Kurva kekerasan penuaan dari paduan Al-Cu-Mg-Cd pada temperatur 200 °C.

Gambar 2 menyajikan foto mikro TEM dari paduan setelah pencelupan dilengkapi dengan pola difraksi elektron pada daerah setempat (SAED, *selected area electron diffraction*). Struktur mikro dan pola SAED ini direkam dari arah  $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ . Terlihat bahwa pada kondisi ini, paduan merupakan larutan padat lewat jenuh (*super saturated solid solution*). Tidak terdeteksi adanya cacat yang terperangkap selama proses pencelupan, melainkan hanya terdapat sejumlah dislokasi helikal. Hal ini sesuai dengan kenyataan bahwa Cd adalah unsur yang sangat reaktif terhadap kekosongan (*vacancy*) [7]. Cd menangkap sebagian besar kekosongan, sehingga kecil kemungkinan bagi kekosongan untuk bersegregasi dan membentuk dislokasi lingkaran (*loop dislocation*). Pada tahap ini juga belum terjadi proses pengendapan, ditandai dengan tidak adanya difraksi tambahan di dalam pola SAED.



Gambar 2. Foto mikro TEM dari paduan Al-Cu-Mg-Cd setelah pencelupan dan pola SAED nya. Foto diambil dengan berkas elektron sejajar dengan arah  $\langle 001 \rangle$

Proses evolusi mikrostruktur dapat dilihat pada Gambar 3. Seluruh foto TEM ini diambil dengan berkas elektron sejajar dengan arah  $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ . Skala pembesaran pada Gambar 3(a) berlaku untuk semua foto. Di samping setiap foto terdapat pula pola SAED yang menggambarkan efek difraksi dari setiap fasa yang ada di dalam matriks. Pada Gambar 3(a) tampak struktur mikro setelah proses penuaan selama 30 detik. Terlihat jelas dislokasi helikal yang terletak pada bidang  $\{110\}_{\alpha}$ . Belum tampak jelas adanya presipitat yang telah terbentuk pada tahap ini. Namun, dengan perbesaran tinggi (inset) tampak adanya kontras hitam yang tersebar secara merata di seluruh matriks, berukuran  $\sim 1 - 3$  nm. Morfologi dari GPB (Guinier Preston Bagaryatski) zones menyerupai kontras hitam ini. Namun kemungkinan bahwa kontras tersebut berasal dari GPB zones dapat dikesampingkan karena tidak tampak adanya efek tambahan didalam pola SAED, selain difraksi dari matriks  $\alpha$ . Artinya, kontras hitam tersebut bukan merupakan suatu fasa / zones dengan struktur kristal tertentu, seperti GPB zones.

Setelah 5 menit, dislokasi masih mendominasi struktur (Gambar 3(b)). Namun kali ini, tampak mulai adanya titik tambahan pada pola SAED yang terletak pada  $1/2 g\{220\}_{\alpha}$ , seperti ditunjuk oleh tanda panah. Dengan pengamatan lebih detil, tampak bahwa kontras hitam di dalam matriks telah tumbuh membesar

Dengan melanjutkan proses penuaan hingga 15 menit, kontras hitam tampak makin jelas terlihat, tanpa membutuhkan perbesaran tinggi (Gambar 3(c), tanda panah). Beberapa presipitat  $\theta'$  telah pula mengendap di sekitar dislokasi. Titik tambahan pada pola SAED pun tampak semakin jelas (tanda panah). Titik ini merupakan difraksi dari fase  $\theta'$  yang berbentuk pelat yang terletak tegak lurus terhadap arah berkas elektron. Hingga tahap ini (15 menit), kekerasan paduan belum menunjukkan peningkatan berarti (Gambar 1).

Setelah 45 menit, dimana kekerasan paduan telah meningkat tajam menjadi  $\sim 100$  VHN, telah terlihat perbedaan besar pada struktur mikro. Fase  $\theta'$  terlihat tersebar

merata di seluruh bagian matriks (Gambar 3(d)). Dari arah  $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ , fasa ini terlihat jelas pada arah sisinya dan terdapat 2 varian dari fasa ini yang saling tegak lurus. Selain fasa  $\theta'$  tampak juga fasa  $\sigma$  ( $\text{Al}_3\text{Cu}_6\text{Mg}_2$ ). Fasa  $\sigma$  memiliki morfologi kubik dengan kontras kubik yang sangat jelas. Di beberapa tempat tampak fasa S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) yang merupakan fasa minor pada tahap ini. Pada pola SAED tampak jelas efek difraksi dari fasa  $\theta'$ , sementara efek dari fasa  $\sigma$  dan S tampak lemah.

Fasa  $\theta'$  ( $\text{Al}_2\text{Cu}$ ) merupakan fasa utama yang memperkuat paduan Al-Cu. Fasa ini memiliki struktur tetragonal dengan *space group* I4/mcm dan parameter kisi  $a = 0.404$  nm dan  $c = 0.58$  nm [8]. Fasa ini koheren penuh dengan matriks  $\alpha$  pada bidang basalnya  $\{100\}_{\alpha}$ , namun semi koheren pada normal dari bidang basalnya. Hubungan orientasi antara  $\theta'$  dan matriks adalah:  $\{001\}_{\alpha} // \{001\}_{\theta'}$  dan  $\langle 010 \rangle_{\alpha} // \langle 010 \rangle_{\theta'}$ .

Presipitat  $\sigma$  ( $\text{Al}_3\text{Cu}_6\text{Mg}_2$ ) berbentuk kubik dengan parameter kisi  $a = 1.999$  nm dan *space group* Pm3. Parameter kisi yang besar menyebabkan kontras dari fasa ini dapat terlihat jelas. Fasa ini pertama kali dilaporkan oleh Schueller *et al.* [9] di dalam komposit Al-4.3Cu-2Mg/SiC serabut yang dilaku panas. Fasa ini memiliki hubungan orientasi sederhana dengan matriks:  $\{001\}_{\alpha} // \{001\}_{\sigma}$  dan  $\langle 100 \rangle_{\alpha} // \langle 100 \rangle_{\sigma}$ .

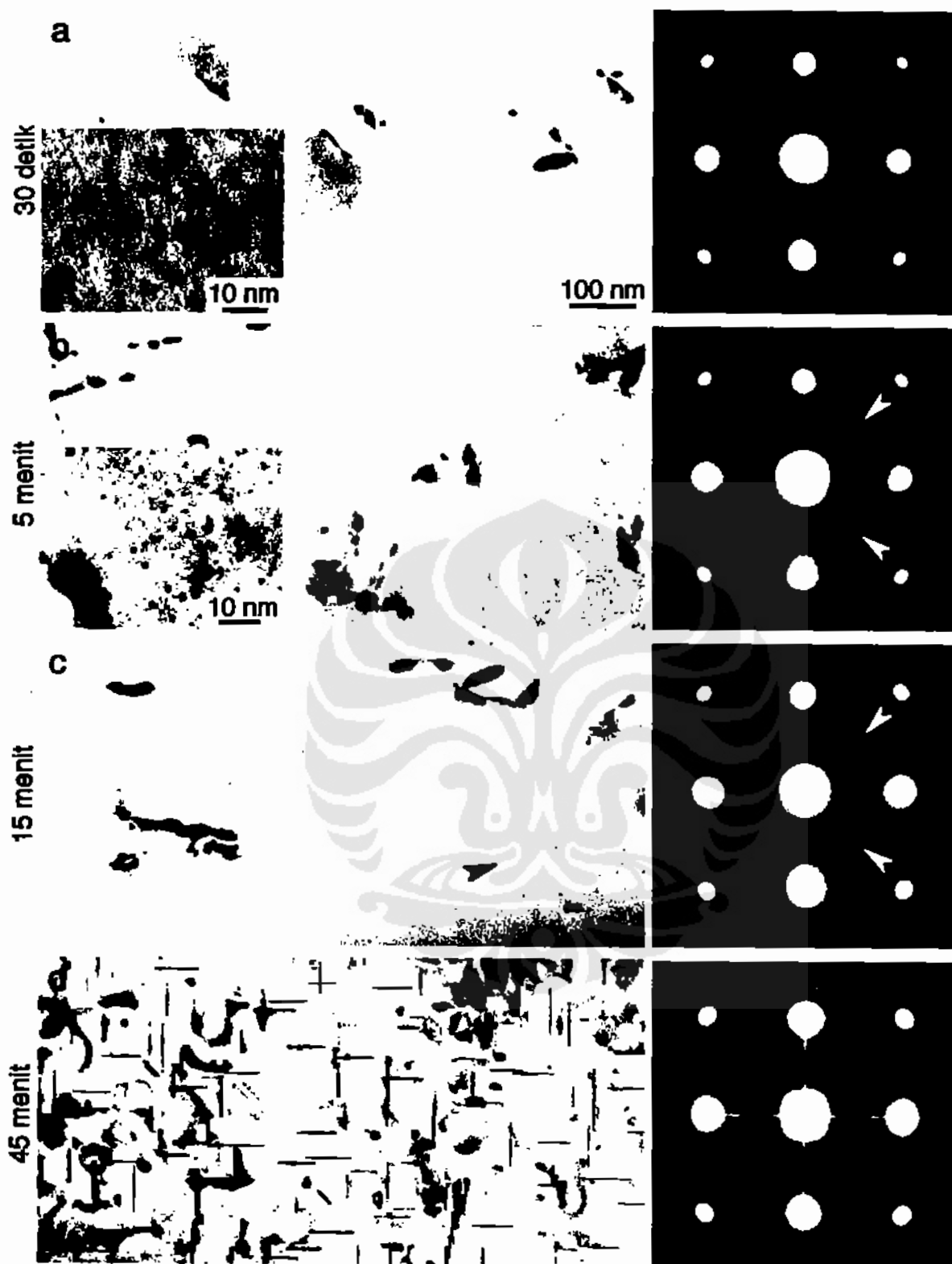
Sedangkan fasa S ( $\text{Al}_2\text{CuMg}$ ) merupakan fasa stabil dalam sistem paduan Al-Cu-Mg dan memiliki struktur ortorombik dengan parameter kisi  $a = 0.404$  nm,  $b = 0.925$  nm dan  $c = 0.718$  nm [10]. Fasa ini memiliki 12 varian dengan hubungan orientasi:  $[100]_{\alpha} // [100]_S$ ,  $[021]_{\alpha} // [010]_S$  dan  $[01\bar{2}]_{\alpha} // [001]_S$ .

Pada puncak kekerasan setelah 4 jam proses penuaan, fasa  $\theta'$  telah tumbuh membesar, sehingga konsekuensinya terjadi penurunan kepadatan fasa (Gambar 3(e)). Namun konfigurasi ini memberikan efek

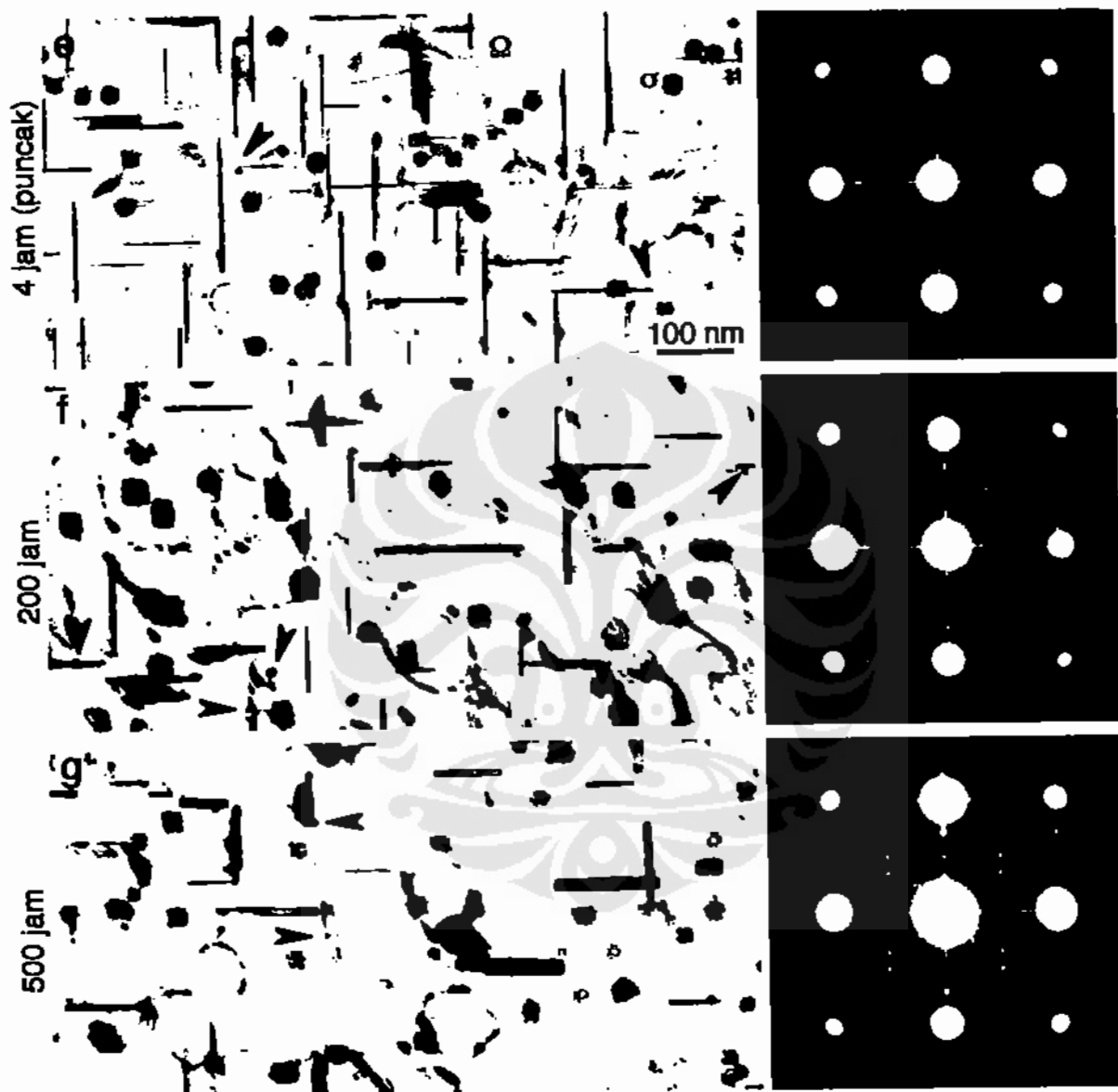
terbaik untuk kekerasan paduan. Pada tahap ini fasa  $\sigma$  terlihat jelas, diikuti dengan jelasnya efek difraksi pada pola SAED. Di sana-sini tampak fasa  $\Omega$  yang tampak menyudut terhadap arah berkas elektron. Fasa ini merupakan fasa minor pada paduan Al-Cu-Mg. Yang menarik perhatian pada tahap ini, tampak jelas adanya presipitat halus dan kecil diseluruh bagian matriks. Presipitat ini diperkirakan merupakan pertumbuhan dari kontras hitam yang tampak pada awal proses penuaan (Gambar 3(a) inset). Sebagian dari presipitat halus ini menempel pada fasa  $\theta'$ , baik pada ujung pelat maupun pada permukaan bidang basal, seperti ditunjukkan oleh tanda panah. Keberadaan presipitat halus ini konsisten dengan temuan sebelumnya pada paduan Al-Cu-Sn dan Al-Cu-In, sehingga diperkirakan memiliki mekanisme yang sama dengan mekanisme yang terjadi pada paduan Sn dan In.

Setelah melewati puncak (200 jam), fasa  $\theta'$  semakin menebal dan jumlahnya berkurang (Gambar 3(f)). Ini sesuai dengan mekanisme pematangan Oswald (Oswald ripening). Tidak banyak terjadi perubahan pada pola SAED dibandingkan dengan pola pada kondisi puncak (Gambar 3(e)). Namun yang menarik adalah sementara semua presipitat menunjukkan proses pertumbuhan, fasa  $\sigma$  tidak menunjukkan pertumbuhan yang berarti. Ukuran fasa ini setelah 200 jam adalah relatif sama dibandingkan dengan ukuran pada kondisi puncak (Gambar 3(e)). Hal ini menunjukkan bahwa fasa ini sangat tahan terhadap temperatur dan merupakan fasa stabil dalam sistem ini.

Penuaan lebih lanjut hingga 500 jam menyebabkan pengkasaran partikel lebih lanjut tanpa adanya pembentukan atau transformasi fasa baru. Pengkasaran ini berakibat pada penurunan kekerasan paduan.



Gambar 3. Foto mikro TEM dan pola SAED yang menggambarkan evolusi struktur mikro paduan Al-Cu-Mg-Cd pada proses penuaan pada temperatur 200 °C selama (a) 30 detik; (b) 5 menit; (c) 15 menit; (d) 45 menit; (e) 4 jam; (f) 200 jam dan (g) 500 jam. Berkas elektron sejajar dengan sumbu zone  $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ .



**Gambar 3 (Lanjutan).** Foto mikro TEM dan pola SAED yang menggambarkan evolusi struktur mikro paduan Al-Cu-Mg-Cd pada proses penuaan pada temperatur 200 °C selama (a) 30 detik; (b) 5 menit; (c) 15 menit; (d) 45 menit; (e) 4 jam; (f) 200 jam dan (g) 500 jam. Berkas elektron sejajar dengan sumbu zone  $\langle 001 \rangle_{\alpha}$ .

Evolusi mikrostruktur paduan Al-Cu-Mg-Cd ini menunjukkan didominasinya reaksi pengendapan oleh transformasi fasa pada paduan Al-Cu, yaitu: GP zones  $\rightarrow \theta'' \rightarrow \theta' \rightarrow \theta$ . Namun arena penuaan dilakukan pada temperatur 200 °C, di atas temperatur larut GP zones dan  $\theta''$ , maka fasa pertama yang terbentuk adalah  $\theta'$ . Penambahan Cd pada paduan menyebabkan semakin padatnya  $\theta'$  di dalam matriks yang menyebabkan tingginya kekerasan puncak.

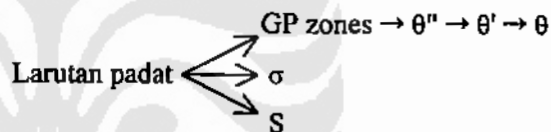
Disamping proses utama tersebut, juga tampak jelas terbentuknya fasa  $\sigma$  yang tidak ditemukan pada paduan Al-Cu-Mg umumnya. Terbentuknya fasa ini diperkirakan karena sebagian besar unsur Cu di dalam matriks telah berdifusi membentuk fasa  $\theta'$ , sehingga perbandingan Mg:Cu di dalam matriks menjadi tinggi. Tingginya kadar Mg ini mendorong terbentuknya fasa dengan perbandingan Mg atomik yang tinggi, yaitu  $\sigma$  ( $\text{Al}_3\text{Cu}_6\text{Mg}_2$ ). Terlebih lagi, fasa  $\sigma$  memiliki orientasi sederhana dengan matriks, yang menyebabkan rendahnya tegangan regang antara matriks dan fasa dan rendahnya energi pembentukan fasa. Minoritas fasa S di dalam paduan menunjukkan bahwa proses pengendapan paduan Al-Cu-Mg tidak dominan di dalam paduan ini. Dan S pun tidak memberikan kontribusi berarti bagi kekerasan paduan ini. Selain itu, mengendapnya S tanpa didahului oleh GPB zones, menunjukkan bahwa fasa S tidaklah dinukleasi oleh GPB zones.

Presipitat yang berasosiasi dengan pelat  $\theta'$  di tahap lanjut penuaan (Gambar 3(f) dan (g)) adalah partikel Cd murni, seperti telah dilaporkan sebelumnya [11]. Sebagian partikel Cd murni ini juga ditemukan mengendap di dalam matriks tanpa berasosiasi dengan fasa apapun. Diperkirakan partikel kecil yang ditemukan di awal proses penuaan (Gambar 3(a)) juga merupakan partikel Cd murni yang baru mengendap. Hal ini sesuai dengan kenyataan bahwa Cd tidak larut sama sekali di dalam Al [12]. Adanya partikel Cd pada awal proses penuaan

diperkirakan menyediakan tempat bagi  $\theta'$  untuk mengendap secara serempak dan merata. Hal ini sesuai dengan proposal yang diajukan oleh Ringer *et al.* [2] mengenai proses pengendapan  $\theta'$  pada partikel Sn di dalam paduan Al-Cu-Sn. Hal inilah yang menyebabkan ekstensifikasi dari pengendapan  $\theta'$  di dalam paduan mengandung Cd. Namun, ditemukannya partikel Cd yang berasosiasi dengan  $\theta'$  di akhir proses penuaan menunjukkan pula bahwa pelat  $\theta'$  juga dapat mengendapkan partikel Cd. Diperkirakan, pengendapan Cd pada  $\theta'$  didorong oleh tingginya energi permukaan Cd – matriks.

#### 4. Kesimpulan

Transformasi fasa yang terjadi di dalam paduan Al-Cu-Mg-Cd sesuai dengan pengamatan terhadap evolusi mikrostruktur adalah sebagai berikut :



Pengendapan fasa  $\theta'$  terjadi secara merata dan padat setelah ~ 45 menit yang diikuti dengan kenaikan kekerasan secara drastis.

Terbentuk partikel Cd murni yang berasosiasi dengan fasa  $\theta'$ , baik pada ujung pelat maupun pada bidang basalnya, di tahap penuaan lanjut.

Partikel Cd murni ini diperkirakan sudah terbentuk pada awal proses penuaan sehingga dapat berperan sebagai tempat nukleasi bagi fasa  $\theta'$ . Sebaliknya, partikel Cd murni juga dapat mengendap pada permukaan antara fasa  $\theta'$  dan matriks  $\alpha$ .

#### 5. Referensi

1. Silcock, J.M., T.J. Heal, and J.I.M. H K Hardy , 84, 1955-56, 23, *The structural ageing characteristics of ternary aluminium-copper alloys with cadmium*,

- indium or tin. *J. Inst. Met.*, 1955-56. **84**: p. 23.
2. Ringer, S.P., K. Hono, and T. Sakurai, *The effect of trace addition of Sn on precipitation in Al-Cu alloys : an atom probe ion microscopy study.* *Metall. Mater. Trans. A*, 1995. **26A**: p. 2207.
  3. Gao, X., J.F. Nie, and B.C. Muddle, *Heterogeneous nucleation of precipitate phase  $\theta$  in microalloyed Al-Cu based alloys.* *Int. Conf. Solid-Solid Phase Transformation '99 (JIMIC-3)*, 1999: p. 225.
  4. Ringer, S.P., et al., *Nucleation of precipitates in aged Al-Cu-Mg-(Ag) alloys with high Cu:Mg ratios.* *Acta Mater.*, 1996. **44**(5): p. 1883.
  5. Chester, R.J. and I.J. Polmear, *Precipitation in Al-Cu-Mg alloys*, in *The Metallurgy of Light Alloys*. 1983, The Inst. of Metals. p. 75.
  6. Taylor, J.A., B.A. Parker, and I.J. Polmear, *Precipitation in Al-Cu-Mg-Ag casting alloy.* *Met. Sci.*, 1978. **12**: p. 478.
  7. Doyama, M., *A relationship between the vacancy-impurity binding energy and the heat of solution in aluminium.* *Phys. Letters*, 1966. **21**(4): p. 395.
  8. Silcock, J.M., T.J. Heal, and H.K. Hardy, *Structural ageing characteristics of binary aluminium-copper alloys.* *J. Inst. Met.*, 1953-54. **82**: p. 239.
  9. Schueller, R.D., A.K. Sachdev, and F.E. Wawner, *Identification of a cubic precipitate observed in an Al-4.3Cu-2Mg/SiC cast composite.* *Scripta Metall. Mater.*, 1992. **27**: p. 617.
  10. Perlitz, H. and A. Westgren, *The crystal structure of Al<sub>2</sub>CuMg.* *Arkiv. Kemi. Mineral. Geol.*, 1943. **16B**(13): p. 1.
  11. Sofyan, B.T., K. Raviprasad, and S.P. Ringer, *Effects of microalloying with Cd and Ag on the precipitation process of Al-4Cu-0.3Mg (wt. %) alloy at 200 °C.* *Micron*, 2001. **32**(8): p. 851.
  12. Massalski, T.B., *Binary Alloy Phase Diagram.* 2 ed. 1990, Ohio: ASM