



STUDI AWAL STRUKTUR-MIKRO DAN PERILAKU OKSIDASI *HIGH ENTROPY ALLOYS* MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, DAN MoCrFeSiMnB

Didik Aryanto*, Toto Sudiro, Agus Sukarto Wismogroho, Wahyu Bambang Widayatno, Perdamean Sebayang

Pusat Penelitian Fisika - LIPI

Gedung 440 Kawasan Puspitek, Serpong, Tangerang Selatan, Indonesia 15310

*Email: didik_phys@yahoo.co.id

Masuk tanggal: 27-10-2018, revisi tanggal : 27-12-2018, diterima untuk diterbitkan tanggal : 09 -01-2019

Intisari

Paduan entropi tinggi (HEA) MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB telah difabrikasi dengan menggunakan teknik metalurgi serbuk. Profil struktur-mikro, kekerasan dan perilaku oksidasi dari paduan HEA tersebut dipelajari detil untuk mengetahui perbedaan karakteristik dari masing-masing paduan. Hasil analisis difraksi sinar-X menunjukkan bahwa HEA MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn memiliki kemiripan pola difraksi campuran fasa BCC (*body centered cubic*), FCC (*face centered cubic*), dan fasa yang kaya dengan Mo. Hasil yang berbeda ditunjukkan oleh HEA MoCrFeSiMnB, dimana fasa FCC menjadi lebih dominan, diikuti dengan kehadiran fasa yang kaya dengan Cr. Hasil pengamatan citra morfologi permukaan dengan mikroskop elektron mengindikasikan bahwa semua paduan HEA memiliki struktur berpori. HEA MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn menunjukkan morfologi yang mirip, dimana terdapat dua daerah dengan warna abu-abu gelap (dominan) dan abu-abu terang. Sementara HEA MoCrFeSiMnB memperlihatkan adanya tambahan struktur dendritik yang tidak didapatkan pada paduan HEA lainnya. Hasil EDX (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) mengindikasikan bahwa daerah abu-abu gelap, abu-abu terang dan dendritik secara berurutan merupakan fasa HEA, fasa kaya Mo, dan fasa kaya Cr. Hasil uji kekerasan menunjukkan bahwa rata-rata nilai kekerasan HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah disinter pada 1200 °C secara berurutan adalah 537,70; 275,23 dan 627,31 HV. Perilaku oksidasi yang berbeda pada 900 dan 1000 °C diindikasikan oleh masing-masing paduan HEA pada uji oksidasi siklik 20×8-jam. Produk oksida yang terbentuk pada HEA setelah dioksidasi pada kedua suhu tersebut sangat kompleks, dimana unsur penyusun HEA sangat mempengaruhi ketahanan oksidasi dari paduan.

Kata Kunci: Panduan entropi tinggi, MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, MoCrFeSiMnB, oksidasi

Abstract

MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, and MoCrFeSiMnB HEA (*high entropy alloys*) have been fabricated by using powder metallurgy. The microstructure profile, hardness and oxidation behaviour of HEA were studied thoroughly, in order to understand the characteristic differences of each alloy. The x-ray diffraction analysis results show that MoCrFeSiB and MoCrFeSiMn HEAs have similar diffraction pattern, which contain the mixture of BCC (*body centered cubic*), FCC (*face centered cubic*), and Mo-rich phase. In contrast, the fabricated MoCrFeSiMnB HEA exhibits the occurrence of FCC structure as a dominant phase, as well as the presence of the Cr-rich phase. The results of surface morphology observation using electron microscope indicate that all HEA alloys have porous structure. MoCrFeSiB and MoCrFeSiMn HEA show similar morphology, where two areas of dark gray (dominant) and light gray are observed. On the other hand, MoCrFeSiMnB HEA exhibits additional dendritic microstructure, which is not observed in other HEA alloys. The EDX (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) results indicate that the dark gray, light gray and dendritic areas are HEA, Mo-rich, and Cr-rich phase, respectively. The result of hardness test shows that the average hardness values of MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn and MoCrFeSiMnB HEA after sintering at 1200 °C are 537.70; 275.23 and 627.31 HV, respectively. The different oxidation behaviours at 900 and 1000 °C were indicated by each HEA alloy on 20×8-h cyclic oxidation test. The formed oxide products after oxidation of HEA at both temperatures are very complex, where the constituent element of HEA greatly influences the oxidation resistance of the alloy.

Keywords: High entropy Alloys, MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, MoCrFeSiMnB, oxidation

1. PENDAHULUAN

Paduan konvensional merupakan paduan yang berisi satu atau dua unsur utama sebagai penyusunnya [1]-[3]. Berbagai unsur minor ditambahkan pada unsur utama untuk meningkatkan sifat dari paduan konvensional. Misalnya, paduan Fe, Al, Mg, Ni, dan Ti, dimana

unsur utama penyusunnya secara berurutan didasarkan pada unsur Fe, Al, Mg, Ni, dan Ti. Penggunaan hanya satu atau dua unsur utama tersebut membatasi jumlah paduan yang dapat dipelajari dan dimanfaatkan. Berdasarkan teori metalurgi konvensional, sistem paduan dengan unsur multi-prinsip dapat dengan mudah

mengarah pada pembentukan senyawa intermetalik atau senyawa rumit lainnya. Hal tersebut berakibat pada struktur mikro yang kompleks dan sifat mekanik yang buruk [4] sehingga akan membatasi dalam aplikasinya. Namun hasil penelitian dari pengembangan material baru yang terdiri dari lima unsur utama atau lebih dengan masing-masing konsentrasi unsur antara 5 sampai dengan 35 % atom (HEA) [1]-[5] menunjukkan bahwa pencampuran entropi yang lebih tinggi dalam paduan memfasilitasi pembentukan fase *solid solution* dengan struktur sederhana.

Konsep HEA (*high entropy alloy*) pertama kali diperkenalkan oleh Yeh, dkk. [6], dimana diberi nama HEA karena keadaan *solid solution* acaknya memiliki pencampuran entropi yang secara signifikan lebih tinggi daripada campuran konvensional [1]. Hasil penelitian sebelumnya telah mengungkapkan sifat dari HEA, seperti kekerasan yang tinggi [7], stabilitas termal yang baik [8], ketahanan aus dan ketahanan korosi yang sangat baik [9]-[10]. HEA biasanya disintesa atau difabrikasi dengan teknik *arc-melting (casting)* [11], *mechanical alloying* [3],[12], *vacuum hot pressing* [3], dan *spark plasma sintering* [4]. Namun, biaya bahan untuk HEA mungkin jauh lebih tinggi karena penambahan dari unsur paduan yang mahal, seperti Co, Ni, Cu, Ti, dan Cr. Penggunaan serbuk dengan kemurnian lebih dari 99% menambah biaya dalam fabrikasi HEA. Melihat poin tersebut, penggunaan bahan paduan Fe sebagai sumber unsur paduan memberikan solusi untuk masalah tersebut. HEA yang disusun berdasarkan unsur kombinasi dari paduan Fe dapat mengurangi biaya dalam fabrikasinya. Selain itu, sebagian besar penelitian HEA sebelumnya menggunakan unsur paduan Co [12]-[19], dimana sifatnya beracun.

Pada penelitian ini dilakukan sintesa HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB dengan menggunakan bahan paduan Fe dan teknik metalurgi serbuk. Sifat fisis dan ketahanan oksidasi dari HEA dipelajari dengan menggunakan SEM (*scanning electron microscopy*), XRD (*x-ray diffractometry*) dan uji keras dengan metoda Vickers. Selain menggunakan bahan paduan Fe, HEA disusun tanpa ada unsur Co. Hal itu bertujuan untuk mengurangi biaya dan penelitian yang dilaporkan oleh Munitz, dkk. [20] menunjukkan bahwa unsur Co tidak memainkan peran sentral dalam mempromosikan matriks BCC (*body centered cubic*). HEA yang disintesa dari paduan Fe dan bebas unsur Co ini memenuhi konsep HEA yang hemat biaya dan hasil dari penelitian ini akan

memberikan panduan yang berguna untuk HEAs dalam aplikasi suhu tinggi.

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1 Preparasi Paduan HEA (*High Entropy Alloy*)

Serbuk MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB dengan jumlah atom tidak sama dipreparasi dari paduan Fe dengan menggunakan teknik paduan mekanik (*mechanical alloying*). Bongkahan paduan Fe dihancurkan dan disaring untuk mendapatkan serbuk paduan Fe. Serbuk HEA (*high entropy alloy*) yang telah disiapkan dengan komposisi seperti disajikan pada Tabel 1 selanjutnya dicampur dan digiling kering selama 2 jam dan kemudian digiling basah selama 2 jam di dalam heksana. Proses pencampuran dan penggilingan menggunakan *shaker mill* (frekuensi osilasi 700/menit) dengan perbandingan bola dan serbuk adalah 2:15. Serbuk hasil penggilingan kemudian dikompaksi menggunakan penekan hidrolik pada suhu ruang dengan tekanan sebesar $5,08 \times 10^3$ kgf. Selanjutnya, sampel paduan HEA disinter pada suhu 1200 °C selama 2 jam dalam tungku vakum.

Tabel 1. Komposisi unsur penyusun HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB

HEA	Komposisi (% berat)				
	Fe-Mo	Fe-Cr	Fe-Si	Fe-B	Fe-Mn
MoCrFeSiB	37,5	37,5	12,5	12,5	-
MoCrFeSiMn	37,5	37,5	12,5	-	12,5
MoCrFeSiMnB	35	35	10	10	10

2.2 Uji Oksidasi Siklik

Ketahanan oksidasi dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB diuji dengan eksperimen oksidasi siklik. Sebelum proses oksidasi siklik, dimensi sampel HEA diukur dengan menggunakan jangka sorong digital. Setiap pengukuran dimensi sampel HEA dilakukan tiga kali dan hasilnya dirata-rata.

Eksperimen oksidasi siklik dilakukan di dalam tungku *muffle* dengan lingkungan atmosfer pada suhu 900 dan 1000 °C. Setiap sampel HEA ditempatkan dalam cawan atau wadah alumina persegi untuk mencegah kontaminasi. Pada setiap oksidasi siklik, sampel HEA dimasukkan ke dalam tungku pada suhu tinggi selama 20 jam dan kemudian dikeluarkan untuk pendinginan selama 30 menit. Proses ini diulang sampai delapan siklus. Pertambahan berat dari sampel HEA diukur tiga kali dengan menggunakan timbangan digital dengan akurasi 0,01 mg dan hasilnya dirata-rata.

2.3 Karakterisasi

Struktur kristal dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB setelah disinter dan diuji oksidasi diidentifikasi menggunakan XRD (Smartlab-Rigaku) dengan radiasi CuK α . Data XRD didapatkan sudut 2 θ dari 10° sampai 90° menggunakan ukuran langkah (*step size*) 0,01° dan waktu penghitungan (*counting time*) 0,25/menit. SEM dengan EDX (*energy dispersive x-ray spectroscopy*) (SEM Hitachi SU 3500-EDX Horiba X-max^N) digunakan untuk mempelajari struktur mikro dari HEA. Unsur berat seperti Mo, Cr, Fe, Si dan Mn dapat dikuantifikasi menggunakan analisis EDX. Namun, elemen ringan seperti B (boron) dalam penelitian ini tidak dapat dikuantifikasi dengan cocok atau sesuai. Oleh karena itu, komposisi B pada HEA dalam penelitian tidak diikuti dalam penentuan komposisi secara kuantitatif. Kekerasan dari HEA diukur dengan alat uji keras mikro (*micro hardness tester*) LECO LM 100AT dengan beban 200 kgf dan waktu tahan 15 detik. Nilai kekerasan yang dilaporkan adalah rata-rata dari tujuh kali pengukuran.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Analisa Struktur

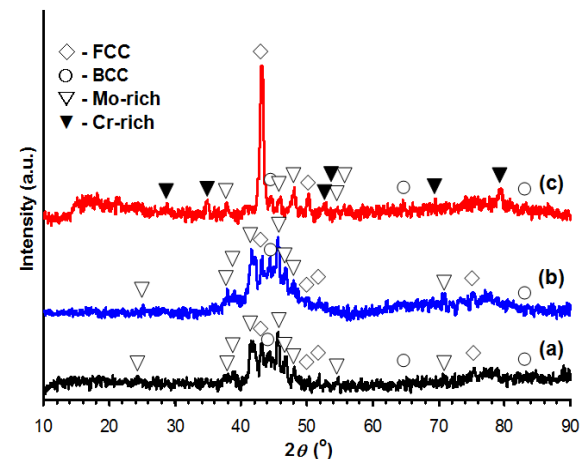
Gambar 1 menunjukkan pola XRD dari HEA (*high entropy alloy*) MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB setelah disinter pada suhu 1200 °C. Hasil analisa XRD mengindikasikan bahwa HEA MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn memiliki campuran fasa BCC (*body centered cubic*), FCC (*face centered cubic*) dan kaya dengan Mo (*Mo-rich*). Sedangkan HEA MoCrFeSiMnB terdiri dari campuran fasa BCC, FCC, kaya dengan Mo dan kaya dengan Cr (*Cr-rich*). Pada Gambar 1 juga ditunjukkan pola XRD yang sangat berbeda dari HEA MoCrFeSiMnB, dimana terlihat puncak fasa FCC lebih dominan dibanding puncak yang lain. Peningkatan intensitas yang sangat signifikan pada fasa FCC diikuti dengan munculnya fasa kaya dengan Cr. Hal tersebut menunjukkan bahwa densifikasi pada suhu 1200 °C pada HEA MoCrFeSiMnB menghasilkan struktur FCC yang dominan dibanding struktur BCC. Pembentukan *solid solution* dari HEA dapat diprediksi dengan menentukan nilai entropinya, dimana kuantitas dari nilai entropi dapat dinyatakan dengan persamaan [5]:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

dimana R adalah konstanta gas (8,314 J/K.mol), c_i adalah persen mol dari unsur. Hasil perhitungan disajikan dalam Tabel 2. Menurut Guo, dkk. [21]-[22], terjadi pembentukan solid solution pada HEA diindikasikan dengan nilai ΔS_{mix} dalam rentang 11 sampai 19,5 J/K.mol. Hasil perhitungan entropi pada Tabel 2 dapat menguatkan hasil XRD, dimana terjadi pembentukan larutan padat (*solid solution*) sederhana dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB.

Tabel 2. Paramater ΔS_{mix} dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB

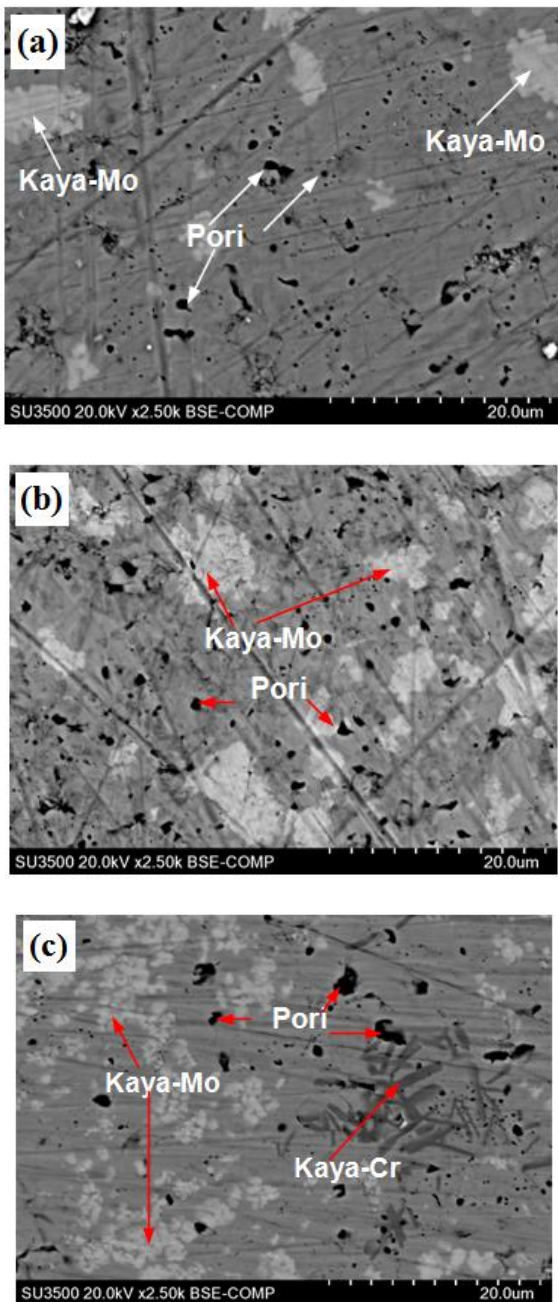
HEA	ΔS_{mix} (J/K.mol)
MoCrFeSiB	12,69
MoCrFeSiMn	12,77
MoCrFeSiMnB	13,83



Gambar 1. Pola XRD dari HEA (a) MoCrFeSiB, (b) MoCrFeSiMn, dan (c) MoCrFeSiMnB

Hasil citra SEM dari paduan HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB yang disinter pada suhu 1200 °C ditunjukkan pada Gambar 2. Terlihat jelas pada Gambar 2 bahwa semua paduan HEA menunjukkan struktur berpori. Hal tersebut mengindikasikan bahwa proses konsolidasi atau pematatan selama sinter belum optimal. Selain itu, preparasi serbuk, proses kompaksi serbuk dan suhu sinter juga diyakini memberikan kontribusi pada struktur berpori dari hasil proses konsolidasi paduan HEA. Hasil citra SEM pada Gambar 2 juga menunjukkan bahwa batas butir pada semua paduan HEA tidak terlihat dengan jelas. Morfologi permukaan pada citra SEM dengan perbesaran yang rendah diyakini berkontribusi pada tidak teramatinya batas butir dari paduan HEA. Selain itu, proses preparasi paduan sebelum dikarakterisasi SEM juga ikut berperan.

Pada penelitian ini penghalusan permukaan dilakukan secara mekanik dan tidak diikuti dengan proses etsa atau proses kimia.



Gambar 2. Foto struktur mikro hasil SEM dari HEA : (a) MoCrFeSiB, (b) MoCrFeSiMn, dan (c) MoCrFeSiMnB

Pada Gambar 2, dapat dilihat bahwa HEA MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn memiliki morfologi permukaan yang hampir sama, dimana didominasi oleh daerah warna abu-abu gelap dan terdapat daerah seperti pulau-pulau dengan warna abu-abu terang. Jika diamati lebih detail, daerah dengan warna abu-abu terang pada HEA MoCrFeSiMn lebih banyak jumlahnya dan lebih luas jika dibanding dengan HEA MoCrFeSiB. Morfologi permukaan yang sangat berbeda

ditunjukkan pada HEA MoCrFeSiMnB, dimana daerah abu-abu gelap tetap dominan dengan adanya daerah abu-abu terang dalam bentuk pulau-pulau kecil yang berhubungan. Selain itu, terdapat struktur dendritik (seperti percabangan pohon). Hasil EDX dari morfologi permukaan HEA disajikan dalam Tabel 3. Unsur B (boron) tidak diikuti-sertakan dalam analisa kuantitatif karena termasuk unsur ringan (*light element*), dimana analisa kuantitatif dari EDX menghasilkan nilai yang tidak cocok atau sesuai. Daerah normal dalam Tabel 3 merupakan komposisi awal yang ditentukan dari perhitungan. Berdasarkan analisa EDX (Tabel 3), daerah abu-abu gelap merupakan HEA dan daerah abu-abu terang mengindikasikan HEA yang kaya dengan Mo. Sedangkan struktur dendritik (Tabel 3) menunjukkan daerah kaya dengan Cr. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilaporkan oleh Zhang, dkk. [23], dimana paduan HEA AlCoCrCuFeNiSi_{0,5} yang difabrikasi dengan *laser clad* memiliki struktur dendritik yang kaya dengan unsur Cr dan Fe.

3.2 Analisa Kekerasan

Gambar 3 menunjukkan hasil dari pengukuran kekerasan-mikro *Vickers* dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB yang disinter pada suhu 1200 °C. Rata-rata kekerasan dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah disinter dengan suhu 1200 °C secara berurutan adalah 537,70; 275,23 dan 627,31 HV. Meskipun struktur dan morfologi permukaan dari HEA MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn memiliki kesamaan (Gambar 2), namun nilai kekerasan jauh berbeda. Peningkatan kekerasan-mikro dapat dikaitkan dengan efek penguatan dari boron pada kekerasan *solid solution* dan penguatan batas butir [24]. Kedua hal tersebut secara efektif dapat menghambat gerakan dislokasi sehingga mengarah pada pengerasan HEA. Hasil ini diperkuat dengan nilai kekerasan-mikro HEA MoCrFeSiMnB, dimana nilainya lebih besar dari HEA MoCrFeSiB. Adanya unsur B mengarah pada pembentukan senyawa valensinya, dimana mengakibatkan pengerasan [1]. Nilai kekerasan dari HEA MoCrFeSiB (537,70 HV) dan MoCrFeSiMnB (627,31 HV) yang diperoleh dalam penelitian ini mendekati bahkan lebih besar jika dibandingkan dengan HEA yang difabrikasi dari unsur dan metode yang berbeda dari penelitian sebelumnya. Chen, dkk. [4] melaporkan efek unsur Al pada HEA FeNiCrCoAl_x, dimana kekerasan yang diperoleh dalam rentang 110 HV sampai dengan 504 HV. HEA AlCrCuFeNiMn dan Al_{0,5}CoCrFeMo_{0,5}Ni yang dilaporkan oleh Matara,

dkk. [25] dan Zhuang, dkk. [26] secara berurutan memiliki kekerasan 575 V dan 571 HV. Sedangkan Jiang, dkk. [11] melaporkan bahwa penambahan unsur Ta pada HEA CoCrFeNiTa_x menyebabkan peningkatan nilai kekerasan sampai dengan 550 HV. Nilai rata-rata kekerasan HEA MoCrFeSiMnB pada penelitian ini lebih tinggi jika dibanding dengan HEA FeNiCrCoAl_x, AlCrCuFeNiMn, Al_{0,5}CoCrFeMo_{0,5} dan CoCrFeNiTa_x.

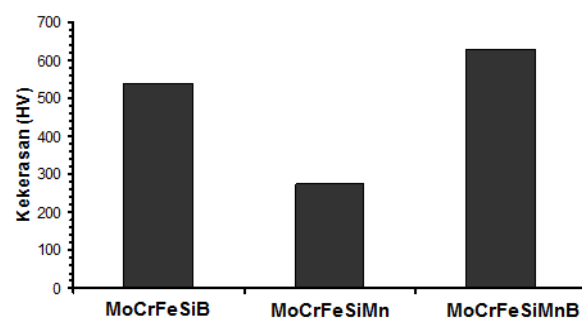
Tabel 3. Analisa SEM-EDX dari paduan HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB

HEA	Daerah	Unsur (% atom)					
		Mo	Cr	Fe	Si	B	Mn
MoCrFeSiB	Normal	11,88	21,93	34,35	20,09	11,75	-
	Abu-abu terang	32,25	19,44	30,87	17,44	-	-
	Abu-abu gelap	12,75	32,86	33,80	10,59	-	-
MoCrFeSiMn	Normal	13,13	24,24	30,51	22,18	-	9,94
	Abu-abu terang	29,02	12,64	28,72	15,89	-	8,73
	Abu-abu gelap	10,67	26,88	37,71	18,19	-	7,55
MoCrFeSiMnB	Normal	11,43	21,11	33,28	17,08	9,68	7,42
	Abu-abu terang	36,02	31,27	21,76	5,93	-	5,02
	Abu-abu gelap	10,41	23,72	40,01	18,02	-	7,85
	<i>Dendritic</i>	3,25	63,22	22,71	2,98	-	7,84

3.3 Ketahanan Oksidasi

Gambar 4 menunjukkan kurva hasil uji oksidasi siklik HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB pada suhu 900 dan 1000 °C. Terlihat hubungan antara pertambahan massa dari paduan HEA dengan jumlah siklus (8 kali), dimana masing-masing siklus 20 jam. Dalam semua kasus oksidasi, massa terakhir lebih tinggi dari yang awal. Selain itu, semua kasus menunjukkan pola kurva oksidasi dalam bentuk parabola dan akan mengalami saturasi jika lapisan oksidasi yang terbentuk sudah stabil. Namun, pada Gambar 4(a) dapat dilihat HEA MoCrFeSiMnB mengalami penurunan massa setelah siklus ke-3. Karakteristik tersebut dapat dianggap sebagai anomali dalam oksidasi siklik, karena material biasanya hanya memperoleh massa. Berkurangnya massa HEA MoCrFeSiMnB pada siklus ke-4 sampai ke-8 mungkin dikarenakan terjadinya spalasi. Jika paduan HEA yang diuji oksidasi mengalami spalasi terus menerus maka menyebabkan material mulai kehilangan massa [27]. Hasil uji oksidasi siklik pada suhu 900 °C menunjukkan bahwa HEA MoCrFeSiMn mengalami pertambahan massa yang lebih kecil dibanding paduan HEA yang lain, namun belum menunjukkan pola saturasi dalam 8 siklus. Beda halnya dengan HEA MoCrFeSiB, pertambahan massa yang signifikan pada siklus ke-4 dan ke-5,

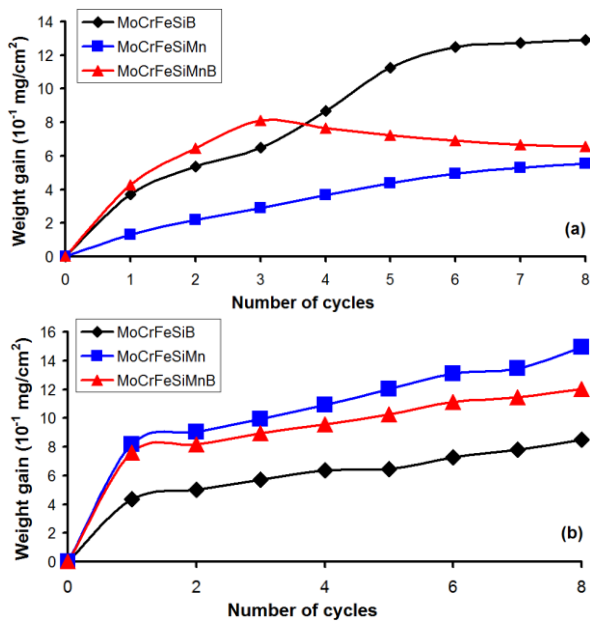
dimana setelah itu kurva menunjukkan pola saturasi.



Gambar 3. Nilai rata-rata kekerasan dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB

Kurva oksidasi HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB selama 8 siklik pada suhu 1000 °C ditunjukkan pada Gambar 4(b). Terlihat pola kurva oksidasi dari paduan HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB yang sama, dimana massa bertambah dengan bertambahnya siklik. Namun, terdapat perbedaan pada pertambahan massa dalam setiap siklusnya. Pertambahan massa setelah 8 siklik (160 jam) dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB secara berurutan adalah 8,510; 12,016; dan 14,937 mg/cm². Kenaikan massa yang lebih cepat terjadi pada paduan MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB. Hal ini mengindikasikan bahwa HEA MoCrFeSiB memiliki ketahanan oksidasi yang lebih baik pada suhu 1000 °C dibanding paduan HEA yang lain. Berdasarkan hasil uji oksidasi siklik pada suhu 900 dan 1000 °C menunjukkan karakteristik yang berbeda untuk masing-masing HEA. Hal ini mungkin dikarenakan karakteristik masing-masing unsur penyusun HEA yang berbeda ketika mendapat perlakuan panas pada suhu tertentu di lingkungan udara.

Fasa oksidasi yang terbentuk pada HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah uji oksidasi siklik (selama 8 siklik) pada suhu 900 dan 1000 °C dianalisis dengan XRD. Gambar 5 dan 6 menunjukkan pola XRD dari paduan HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah dioksidasi pada suhu 900 dan 1000 °C. Produk oksida yang terbentuk pada HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB pada dasarnya terdiri dari Mo-O (Mo₉O₂₅ atau Mo₈O₂₃) dan Si-O (SiO₂). Selain itu, produk oksida lain juga terbentuk, seperti B₂O₃, Cr₂(SiO₄), MnMoO₄, CrO, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Fe-Si-O, Fe₂(MoO₄)₃, FeMn(SiO₄) dan Fe-Cr-O.

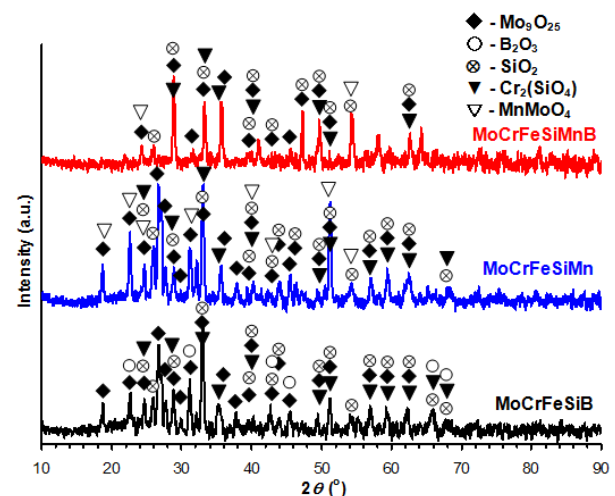


Gambar 4. Kurva pertambahan massa dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB selama 8 siklik pada suhu ($^{\circ}\text{C}$): (a) 900 dan (b) 1000

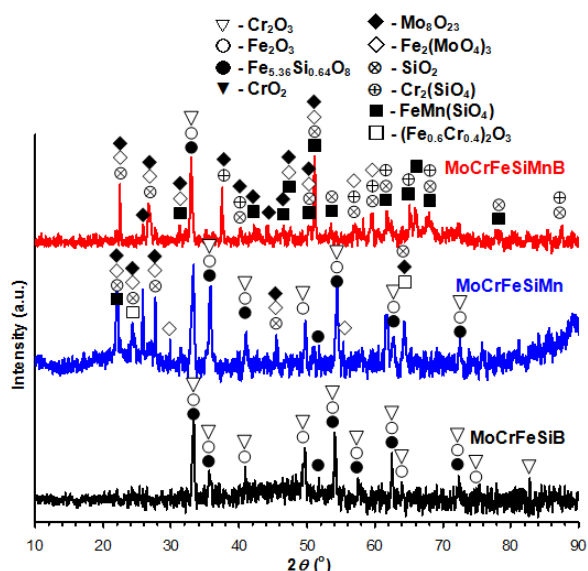
Pola XRD dari hasil oksidasi HEA pada suhu 900 $^{\circ}\text{C}$ (Gambar 5) menunjukkan bahwa tidak ada produk oksida Fe-O yang terbentuk. Hal ini mungkin dikarenakan adanya unsur Si dan Cr pada penyusun HEA yang memiliki afinitas terhadap O_2 lebih besar daripada Fe [28]. Pada penelitian ini, Si dan Cr bereaksi dengan O membentuk lapisan oksida $\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)$, sedangkan Si bereaksi dengan O membentuk SiO_2 , dimana kedua produk oksida tersebut mengurangi peluang reaksi Fe dan O. Namun, produk oksida lain seperti seperti Mo-O, B_2O_3 (produk dari unsur B) dan MnMoO_4 (produk dari unsur Mn) juga terbentuk pada HEA. Pembentukan berbagai lapisan oksida tersebut diyakini menyebabkan ekspansi dan kontraksi volum yang mengakibatkan rongga atau celah dalam lapisan oksida [24]. Hal ini diindikasikan dengan bertambahnya massa dalam setiap siklus. Hasil yang berbeda pada HEA MoCrFeSiMnB mungkin dikarenakan produk oksida yang terbentuk dipermukaan lebih didominasi oleh fasa Mo_9O_{25} (identik dengan MoO_3) yang diindikasikan dengan puncak XRD (Gambar 5) yang hampir sebagian besar teridentifikasi fasa Mo_9O_{25} . Produk oksida Mo-O khususnya MoO_3 memiliki sifat mudah menguap pada suhu tinggi [28]. Sedangkan pada paduan HEA yang lain mungkin dapat dikatakan produk oksida lebih merata.

Gambar 6 menunjukkan pola XRD dari paduan HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah uji oksidasi siklik (8 siklik) pada suhu 1000 $^{\circ}\text{C}$. Hasil analisa XRD mengindikasikan bahwa oksida yang terbentuk

pada permukaan paduan HEA cukup kompleks. Hal ini dikarenakan unsur yang sebelumnya dalam bentuk *solid solution*, ketika dipanaskan pada suhu 1000 $^{\circ}\text{C}$ di lingkungan udara akan bereaksi dengan O_2 . Masing-masing unsur memiliki kecepatan difusi yang berbeda setelah terpapar panas dan selain itu memiliki afinitas terhadap O_2 yang berbeda. Meskipun terbentuk Cr_2O_3 , namun tidak serta merta menjadi penghalang masuknya oksigen ke dalam panduan. Hal tersebut dikarenakan selain Cr_2O_3 juga terbentuk oksida Fe_2O_3 , Fe-Si-O, $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{FeMn}(\text{SiO}_4)$ dan Fe-Cr-O. Pembentukan Cr_2O_3 yang bersamaan dengan spinel ataupun produk oksida yang lain tidak dapat menjadi penghalang O_2 , seperti dilaporkan oleh Salgado, dkk. [29]. Hasil analisis XRD dari HEA yang dioksidasi pada suhu 1000 $^{\circ}\text{C}$ pada HEA MoCrFeSiB tidak mengindikasikan terbentuknya fasa B_2O_3 . Hal ini dikarenakan Ba_2O_3 memiliki kemampuan untuk bereaksi dengan senyawa kromium silikat, sehingga diyakini pada suhu yang lebih tinggi (1000 $^{\circ}\text{C}$) dapat memecah ikatannya dan membentuk fasa kromium oksida yang lebih stabil [30]. Hasil tersebut menyebabkan tidak terjadi spalisasi pada paduan HEA yang dioksidasi pada suhu 1000 $^{\circ}\text{C}$. Pertambahan massa terjadi selama 8 siklik sesuai dengan hasil uji oksidasi (Gambar 4). Produk oksida yang lebih kompleks dibanding hasil produk oksida pada suhu 900 $^{\circ}\text{C}$ diyakini menimbulkan rongga atau celah dalam lapisan oksida yang lebih besar. Fasa Fe_2O_3 diyakini mempermudah difusi O_2 kebagian dalam HEA, sehingga menyebabkan bertambahnya massa dalam setiap siklus. Hasil ini menguatkan dari kurva oksidasi (Gambar 4(b)), dimana dapat dikatakan setelah siklik ke-2 pertambahan massa semua paduan HEA linier.



Gambar 5. Pola XRD dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah uji oksidasi pada suhu 900 $^{\circ}\text{C}$



Gambar 6. Pola XRD dari HEA MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn dan MoCrFeSiMnB setelah uji oksidasi pada suhu 1000 °C

4. KESIMPULAN

Telah dilakukan fabrikasi HEA (*high entropy alloys*) MoCrFeSiB, MoCrFeSiMn, dan MoCrFeSiMnB menggunakan teknik metalurgi serbuk. Hasil karakteristik struktur-mikro menunjukkan bahwa HEA MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn memiliki kemiripan morfologi dan pola XRD. Namun, hasil yang berbeda ditunjukkan oleh HEA MoCrFeSiMnB, dimana memiliki pola difraksi dominan fasa FCC. Semua paduan HEA memiliki struktur campuran fasa BCC, FCC, kaya dengan Mo (untuk MoCrFeSiB dan MoCrFeSiMn) dan kaya dengan Cr (untuk MoCrFeSiMnB). Hasil uji kekerasan mengindikasikan bahwa HEA MoCrFeSiMnB memiliki nilai kekerasan yang lebih tinggi dibanding dengan HEA FeNiCrCoAl_x, AlCrCuFeNiMn, Al_{0.5}CoCrFeMo_{0.5} dan CoCrFeNiTa_x dari penelitian sebelumnya. Kurva oksidasi pada suhu 900 dan 1000 °C yang menunjukkan perilaku oksidasi yang berbeda dari masing-masing HEA. Ketahanan oksidasi dari HEA dipengaruhi oleh produk oksida yang terbentuk pada HEA tersebut.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan trimakasih diberikan kepada Kementerian Riset, Teknologi, dan Pendidikan Tinggi, Indonesia yang telah mendukung dan mendanai penelitian ini melalui INSINAS dengan No. 013/P/RPL-LIPI/INSINAS-2/VII/2018. Para penulis juga berterima kasih kepada Pusat Penelitian Fisika-LIPI untuk fasilitas penelitian yang telah disediakan.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] M. H. Tsai dan J. W. Yeh, "High-entropy alloys: A critical review." *Materials Research Letters*, vol. 2, pp. 107-123, April 2014. <http://dx.doi.org/10.1080/21663831.2014.912690>.
- [2] X. Li, Z. Zheng, D. Dou, dan J. Li, "Microstructure and properties of coating of FeAlCuCrCoMn high entropy alloy deposited by direct current magnetron sputtering," *Materials Research*, vol. 19, pp. 802-806, June 2016. <http://dx.doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2015-0536>.
- [3] C. Shang, E. Axinte, J. Sun, X. Li, P. Li, J. Du, P. Qiao, dan Y. Wang, "CoCrFeNi(W_{1-x}Mo_x) high-entropy alloy coatings with excellent mechanical properties and corrosion resistance prepared by mechanical alloying and hot pressing sintering," *Materials and Design*, vol. 117, pp. 193-202, March 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2016.12.076>.
- [4] W. Chen, Z. Fu, S. Fang, H. Xiao, dan D. Zhu, "Alloying behavior, microstructure and mechanical properties in a FeNiCrCo_{0.3}Al_{0.7} high entropy alloy," *Materials and Design*, vol. 51, pp. 854-860, October 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.04.061>.
- [5] S. Zhang, C. L. Wu, C. H. Zhang, M. Guan, dan J. Z. Tan, "Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance," *Optics & Laser Technology*, vol. 84, pp. 23-31, October 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optlastec.2016.04.011>.
- [6] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, dan S. Y. Chang, "Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, pp. 299-303, May 2004. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200300567>.
- [7] X. W. Qiu, dan C. G. Liu, "Microstructure and properties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x high entropy alloys prepared by laser cladding," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 553, pp.216-220, March 2013. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.10>.

- [8] C. Huang, Y. Z. Zhang, J. Y. Shen, dan R. Vilar, "Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy," *Surface and Coatings Technology*, vol. 206, pp. 1389-1395, December 2011. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.063>.
- [9] G. H. Meng, T. M. Yue, X. Lin, H. O. Yang, H. Xie, dan X. Ding, "Laser surface forming of AlCoCrCuFeNi particle reinforced AZ91D matrix composites," *Optics & Laser Technology*, vol. 70, pp. 119-127, July 2015. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2015.02.001>.
- [10] C. M. Lin, dan H. L. Tsai. "Evolution of microstructure, hardness, and corrosion properties of high-entropy Al_{0.5}CoCrFeNi alloy," *Intermetallics*, vol. 19, pp. 288-294, March 2011. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.10.008>.
- [11] H. Jiang, K. Han, D. Qiao, Y. Lu, Z. Cao, dan T. Li, "Effects of Ta Addition on the Microstructures and Mechanical Properties of CoCrFeNi High Entropy Alloy," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 210, pp. 43-48, May 2018. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.056>.
- [12] M. Murali, S. P. K. Babu, B. J. Krishna, dan A. Vallimanalan, "Synthesis and characterization of AlCoCrCuFeZn_x high-entropy alloy by mechanical alloying," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 26, pp. 380-384, August 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pnsc.2016.06.008>
- [13] X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao, dan G. L. Chen. "Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi_x alloys," *Intermetallics*, vol. 15, pp. 357-362, March 2007. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2006.08.005>.
- [14] K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, J. Shi, W. M. Wang, H. Wang, Y. C. Wang, dan Q. J. Zhang, "Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 485, pp. L31-L34, October 2009. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.144>.
- [15] Z. Fu, W. Chen, H. Xiao, L. Zhou, D. Zhu, dan S. Yang, "Fabrication and properties of nanocrystalline Co_{0.5}FeNiCrTi_{0.5} high entropy alloy by MA-SPS technique," *Materials and Design*, vol. 44, pp. 535-539, February 2013. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2012.08.048>.
- [16] N. G. Jones, J. W. Aveson, A. Bhowmik, B. D. Conduit, dan H. J. Stone, "On the entropic stabilisation of an Al_{0.5}CrFeCoNiCu high entropy alloy," *Intermetallics*, vol. 54, pp. 148-153, November 2014. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2014.06.004>.
- [17] N. G. Jones, R. Izzo, P. M. Mignanelli, K. A. Christofidou, dan H. J. Stone, "Phase evolution in an Al_{0.5}CrFeCoNiCu High Entropy Alloy," *Intermetallics*, vol. 71, pp. 43-50, April 2016. <http://dx.doi.org/10.1016/j.intermet.2015.12.001>.
- [18] G. Laplanche, U. F. Volkert, G. Eggeler, dan E. P. George, "Oxidation Behavior of the CrMnFeCoNi High-Entropy Alloy," *Oxidation Metals*, vol. 85, pp. 629-645, June 2016. <http://dx.doi.org/10.1007/s11085-016-9616-1>.
- [19] Q. Ye, K. Feng, Z. Li, F. Lu, R. Li, J. Huang, dan Y. Wu, "Microstructure and corrosion properties of CrMnFeCoNi high entropy alloy coating," *Applied Surface Science*, vol. 396, pp. 1420-1426, February 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.176>.
- [20] A. Munitz, L. Meshi, dan M. J. Kaufman, "Heat treatments' effects on the microstructure and mechanical properties of an equiatomic Al-Cr-Fe-Mn-Ni high entropy alloy," *Materials Science & Engineering A*, vol. 689, pp. 384-394, March 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2017.02.072>.
- [21] S. Guo, C. Ng, J. Lu, dan C. T. Liu, "Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, pp. 505-510, April 2011. <http://doi.org/10.1063/1.3587228>.
- [22] S. Guo, dan C. T. Liu, "Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase," *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 21, pp. 433-446, December 2011. [http://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60080-X](http://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60080-X).

- [23] H. Zhang, W. Wu, Y. He, M. Li, dan S. Guo, "Formation of core-shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding," *Applied Surface Science*, vol. 363, pp. 543-547, February 2016. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.059>.
- [24] F. Jia, H. Peng, L. Zheng, H. Guo, S. Gong, dan H. Xu, "Effect of different B contents on the mechanical properties and cyclic oxidation behaviour of b-NiAlDy coatings," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 623, pp. 83-88, February 2015. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.10.116>.
- [25] M. A. Matara, I. Csaki, G. Popescu, C. A. Popescu, V. Soare, A. Soare, dan D. Mitrică, "AlCrCuFeNiMn high entropy alloy obtained by powder metallurgy route," *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, vol. 77, pp. 351-358, June 2015. https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/fullff6_121998.pdf.
- [26] Y. X. Zhuang, X. L. Zhang, dan X. Y. Gu. "Effect of molybdenum on phases, microstructure and mechanical properties of Al_{0.5}CoCrFeMo_xNi high entropy alloys," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 743, pp. 514-522, April 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.02.003>.
- [27] A. M. de S. Malafaia, dan M. F. de Oliveira. "Anomalous cyclic oxidation behaviour of a Fe-Mn-Si-Cr-Ni shape memory alloy," *Corrosion Science*, vol. 119, pp. 112-117, May 2017. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.02.026>.
- [28] M. Zhang, S. S. Liu, S. X. Luo, dan K. L. Qu, "Effect of molybdenum on the high temperature properties of TiC-TiB₂ reinforced Fe-based composite laser cladding coatings," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 742, pp. 383-390, April 2018. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.275>.
- [29] M. de F. Salgado, S. C. S. Rodrigues, D. M. Santos, A. S. Brandim, dan V. F. C. Lins, "Cyclic oxidation resistance of ferritic stainless steels used in mufflers of automobiles," *Engineering Failure Analysis*, vol. 79, pp. 89-97, September 2017. <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2017.04.013>.
- [30] B. M. Cullum dan T. Vo-Dinh, "Sample collection and preparation of liquid and solids," in *Handbook of Spectroscopy*, vol. 2, G. Gaughiltz and T. Vo-Dinh, Ed. Germany: Wiley-VCH GmbH&cO, 2006, pp. 17-152.

