

PENENTUAN DENSITAS CAIRAN PADUAN Li-Si DENGAN TEKNIK PENGUKURAN TRANSMISI NEUTRON

Syahfandi Ahda*, Peter Verkerk dan Paul de Jong**

*Pusat Penelitian Sains Materi - Badan Tenaga Atom Nasional

**Interfacultair Reactor Instituut-TU Delft, Holland

ABSTRAK

PENENTUAN DENSITAS CAIRAN PADUAN Li-Si DENGAN TEKNIK PENGUKURAN TRANSMISI NEUTRON. Penentuan densitas paduan cairan Li-Si pada 6 komposisi yang berbeda dapat dilakukan dengan teknik transmisi neutron termal. Metode ini khususnya sangat berguna karena litium mempunyai penampang lintang yang relatif tinggi untuk absorpsi neutron. Ditunjukkan juga bahwa metode ini bekerja sangat baik pada reaktor nuklir dengan fluks rendah, dan penentuan densitas pada sampel yang bertemperatur tinggi. Hasil eksperimen menunjukkan bahwa densitas adalah linier terhadap fraksi molar silikon dan juga dibandingkan dengan data-data padatan Li-Si.

ABSTRACT

DENSITY STUDY ON LIQUID Li-Si ALLOYS BY NEUTRON TRANSMISSION MEASUREMENT TECHNIQUE. Determination of the density of 6 liquid Li-Si alloys of different composition by means of thermal neutron transmission. This method is particularly useful because lithium has relatively high cross section for neutron absorption. We demonstrate that this method works well at a low-flux nuclear reactor, and on determining the densities at high temperature samples. The experiment results exhibit that densities are linear to molar fraction of silicon and are also compared with reference data for solid Li-Si.

PENDAHULUAN

Paduan Li-Si adalah material yang menarik dari segi fisis, karena perbedaan elektro-negativitas yang besar antara ion litium dan silikon sehingga bahan ini dapat dipakai untuk baterai, elektroda, konduktor dan lain sebagainya.

Dewasa ini, para peneliti paduan Li-Si telah meneliti beberapa sifat fisisnya seperti resistivitas listrik, *knight shift*, dan data-data hamburannya. Sifat-sifat ini akan menjadi kontras apabila dibandingkan dengan paduan litium dengan elemen IV pada sistem periodik. Hal ini terlihat sifat resistivitas Li-Pb sebagaimana yang diselidiki oleh Nguyen dkk [1], nilai resistivitas cairan Li-Pb menunjukkan puncak yang tajam terhadap komposisi Pb, sedangkan Li-Si tidak mempunyai puncak yang tajam dan menunjukkan daerah *plateau* pada sekitar komposisi fraksi silikon 20% sampai 45% sebagaimana diselidiki oleh Meijer dkk.[2]. Kekontrasan yang lain pada *knight shift* dalam Li-Pb, Li-Sn dan Li-Ge memberikan pengurangan yang tajam bila mana ditambahkan non alkali metal ke litium murninya (Van der Marel dkk. [3, 4]), sedangkan pada Li-Si menjadi berkurang secara monoton sebagaimana diselidiki oleh Meijer dkk. [2].

Dari sifat fisis yang telah diukur, ada sifat fisis lainnya yang menarik untuk diselidiki yaitu densitas paduan cairan Li-Si dan volume molar fungsi fraksi silikon dalam cairan. Data yang diperoleh sangat penting untuk evaluasi kuantitatif. Dalam makalah ini, densitas paduan cairan Li-Si diukur dengan 6 komposisi paduan Li-Si yang berbeda pada masing-masing temperatur di atas titik lelehnya.

Penelitian dilakukan dengan metode transmisi neutron menggunakan difraktometer cairan, di IRI-Delft, Holland. Atenuasi neutron pada sampel sangat bergantung pada panjang sampel, penampang lintang (cross section) total dan densitasnya.

Untuk mendapatkan panjang gelombang berkas neutron yang monokromatis, diperlukan modifikasi difraktometer dengan menambah monokromator pelat silikon.

TEORI

Metode ini didasarkan pada atenuasi neutron yang melewati sampel, menurut persamaan sebagai berikut,

$$I = I_0 \exp(-n \sigma d) \quad (1)$$

I adalah intensitas berkas neutron yang ditransmisikan oleh sampel pada per cacahan monitor, I_0 adalah intensitas berkas neutron tanpa sampel, n dan d adalah densitas jumlah partikel sampel dan panjang sampelnya, sedangkan σ adalah penampang lintang total.

Pada paduan cairan Li-Si yang mempunyai dua komponen, faktor transmisinya dapat diturunkan dari persamaan 1 menjadi,

$$T = \exp \left\{ - (n_{Li} \sigma_{Li} + n_{Si} \sigma_{Si}) d \right\} \quad (2)$$

sedangkan densitas jumlah partikel Li adalah

$$n_{Li} = \frac{-\ln T}{\left\{ \sigma_{Li} + (X_{Si}/X_{Li}) \sigma_{Si} \right\} d} \quad (3)$$

T adalah faktor transmisi, X_{Si} dan X_{Li} adalah fraksi molar silikon dan litium. Korelasi antara jumlah partikel silikon dan litium menjadi $n_{Si} = (X_{Si} / X_{Li}) n_{Li} \dots$

Densitas paduan cairan Li-Si ρ_{Li-Si} ditentukan oleh persamaan,

$$\rho_{Li-Si} = \frac{n_{Li}}{NA} \left\{ m_{Li} + (X_{Si}/X_{Li}) m_{Si} \right\} \quad (4)$$

dengan m_{Li} dan m_{Si} adalah berat atom litium dan silikon, dan NA bilangan Avogadro. Volume molar V dapat dihitung dari densitas paduan cairan Li-Si, menurut persamaan:

$$V = \frac{X_{Si} m_{Si} + (1 - X_{Si}) m_{Li}}{\rho_{Li-Si}} \quad (5)$$

Berikut ini ditunjukkan penampang lintang elemen-elemen yang terlibat dalam percobaan, yang terdiri dari penampang lintang hamburan dan penampang lintang absorpsi yang sangat bergantung pada panjang gelombang neutron yang digunakan. Dalam hal ini untuk litium mempunyai absorpsi yang kuat. Harga-harga tersebut diambil dari referensi (V.F Sears [5]), setelah dicocokkan ke panjang

Tabel 1. Berat atom dalam g/mol, penampang lintang hamburan absorpsi dan total semuanya dalam barns, sedangkan panjang gelombang neutron yang digunakan 0.1294 (1) nm.

| Elemen | Berat atom | Pen. lint. hamburan | Pen. lint. absorpsi | Pen. lint. total |
|----------|------------|---------------------|---------------------|------------------|
| Tantalum | 180,934 | 6.02(12) | 14.8(4) | 20.83(41) |
| Litium | 6,941 | 1.28(3) | 50.68(20) | 51.96(20) |
| Silikon | 28,085 | 2.178(2) | 0.123(3) | 2.301(3) |

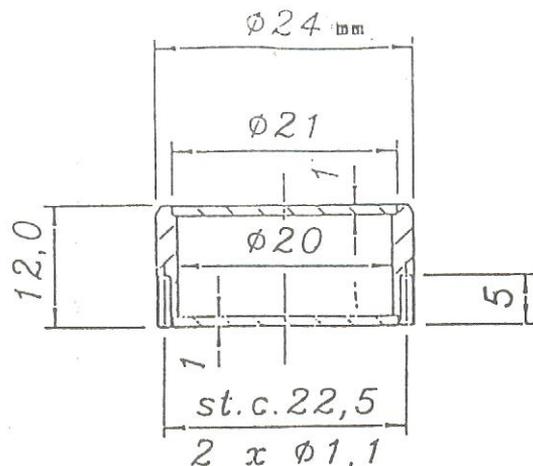
gelombang berkas neutron 0,1294(1) nm yang digunakan.

BAHAN DAN PERALATAN

Bahan

Pemilihan bahan kontainer merupakan suatu kesukaran, karena sifat keagresifan (mudah bereaksi) paduan cair dan gas Li-Si terhadap metal dan kekorosiannya. Van der Marel dkk. [6] menyelidiki korosi untuk beberapa bahan kontainer terhadap paduan ini, hanya tantalum yang dapat dimunculkan sebagai bahan yang terbaik untuk kontainer yang dipilih. Di samping itu tantalum mudah dipabrikasi.

Kontainer berbentuk silinder, dengan permukaan atas dan bawah tegak lurus terhadap neutron yang datang, seperti terlihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Gambar teknik dari kontainer yang terbuat dari tantalum

Pembuatan kontainer dilakukan oleh H.G. Mayer, *Institut fur Kerntechnik und Energiewandlung (IKE), Stuttgart, Germany*, sedangkan penyiapan sampel dilakukan oleh R.Kinderman pada Rijksuniversiteit Groningen, Groningen Holland. Pengisian sampel lebih kurang setengah volume silinder (sekitar 1570 mm³). Proses pengisian sampel ke dalam kontainer dilakukan dalam Glove Box, transportasinya dimasukkan ke dalam kontainer besar yang berisi argon, sedangkan pengelasan dilakukan dengan las elektron. Jarak antara permukaan Li-Si dengan daerah pengelasan sekitar 6 mm.

Diagram fasa telah diukur oleh Sharma dan Seefurth [7] Wen dan Huggins [8] dan Van der Marel dkk. [6]. Akan tetapi menurut peneliti

Zn. Cara ini juga dapat menyimpangkan radiasi γ dan neutron cepat, akibat dari neutron yang datang langsung dari teras reaktor ke kristal Zn. Monokromator silikon mendifraksikan neutron tersebut dengan sudut detektor $23,82^\circ$ untuk panjang gelombang $0,1294 \text{ nm}$.

Detektor neutron terdiri ^3He end-window tube dengan dead time $10 \mu\text{s}$, yang digunakan untuk pengoreksian intensitas, sedangkan monitor terletak di depan kristal silikon dengan bentuk fission chamber. Skema lengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.

TATAKERJA

Sampel ditempatkan di dalam furnace, sedangkan diafragma yang terbuat dari boron nitrida juga berada di belakang kontainernya dengan jarak sekitar 21 mm . Dalam percobaan ini digunakan 2 macam diafragma untuk penentuan reproduibilitas yakni 3 mm dan 2 mm .

Intensitas yang terukur I dengan melibatkan efek dead time dari detektor sebagai koreksi, diperoleh intensitas yang digunakan I_c seperti

$$I_c = \frac{I}{1 - C_r d_t}$$

dimana d_t adalah dead time, sedangkan C_r adalah Count rate pengukuran. Sebelum mengukur transmisi dari sampel, diukur pelat tantalum dengan ketebalan $1,78 \text{ mm}$, untuk penentuan transmisi dinding silinder bagi masing-masing kontainer. Di samping itu dilakukan pengukuran latar belakang terhadap setiap diafragmanya. Transmisi tantalum untuk diafragma 2 mm dengan 3 mm diperoleh perbedaan $1,7\%$, dengan rata-rata $0,815(7)$, sedangkan dari referensi adalah $0,814(3)$, oleh

Tabel 2. Komposisi dan temperatur dari paduan cairan Li-Si. Bilangan dalam kurung merupakan deviasi standarnya.

| Nomor sampel | Fraksi mol Si (%) | Temperatur ($^\circ\text{C}$) |
|--------------|-------------------|---------------------------------|
| 1 | 0 | 251 |
| 2 | 14,54 (2) | 625 |
| 3 | 19,01 (2) | 748 |
| 4 | 23,48 (3) | 781 |
| 5 | 30,04 (3) | 802 |
| 6 | 45,08 (4) | 673 |
| 7 | 49,94 (4) | 632 |

karena itu transmisi tantalum pada ketebalan $1,78 \text{ mm}$ adalah $0,815(7)$.

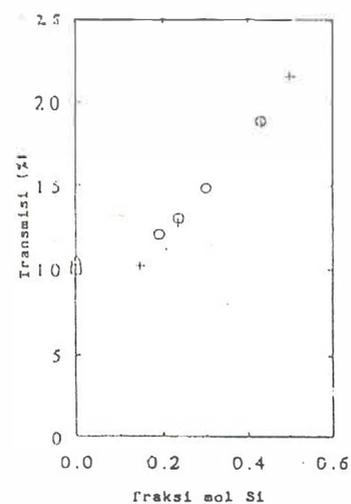
Reproduibilitas cairan litium murni adalah $0,1005(8)$ dengan diafragma 3 mm dan $0,0991(8)$ dengan diafragma 2 mm . Dari reproduibilitas ini pengukuran sampel-sampel paduan cairan Li-Si dapat dilakukan.

Setiap sampel dilakukan pengukuran 20 sampai 50 kali dengan preset monitor rata-rata 5×10^5 cacah.

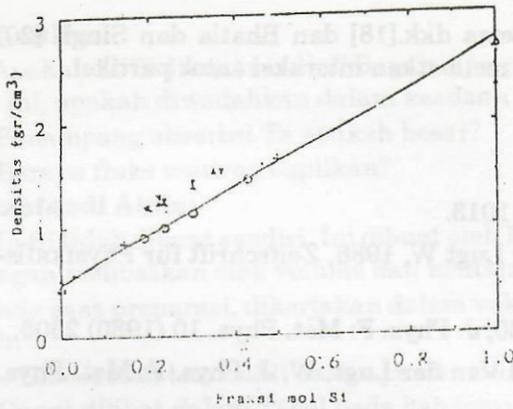
Spesifikasi 6 sampel dalam percobaan ini dan 1 sampel litium alam murni dengan pengukuran temperatur menggunakan termokopel CrAl dinyatakan dalam Tabel 2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

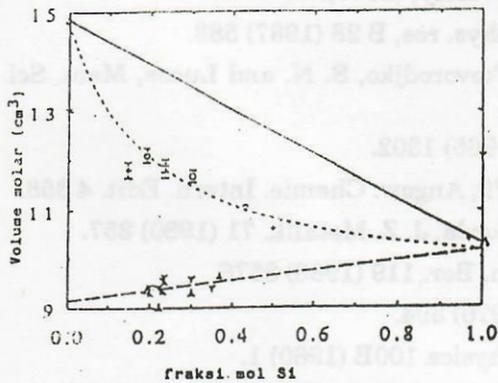
Hasil percobaan transmisi neutron yang diukur dengan panjang sampel yang berbeda-beda, dan kemudian dihitung ke panjang sampel 10 mm , ditunjukkan pada Gambar 5 Begitu pula densitas dan volume molarnya terhadap fraksi mol silikon terlihat pada Gambar 6 dan Gambar 7. Fraksi mol percobaan dibatasi sampai $49,94\%$ silikon, sedangkan fraksi mol paduan cairan Li-Si yang lebih dari 50% silikon tidak dilakukan, karena memerlukan teknik tertentu pada penyiapan temperatur dan furnace yang diperkirakan lebih dari 850°C seperti terlihat pada diagram fasanya.



Gambar 5. Transmisi paduan cairan Li-Si dengan menggunakan diafragma 2 mm (+, Δ) dan 3 mm (O, Δ). Litium murni pada 251°C .



Gambar 6. Densitas paduan Li-Si untuk cairan (o, +) dan padatan (Δ , \square). o dengan 3 mm dan + 2 mm diafragma; Δ dari data x-ray dan \square dari percobaan lainnya.



Gambar 7. Volume molar cairan dan padatan (simbol dan garis putus-putus mengikuti/seperti pada Gambar 6).

Pada percobaan ini temperatur tidak konstan, tetapi diasumsikan temperatur rata-rata 743°C, agar dapat melihat kecenderungan dari pengukuran. Densitas tampaknya berubah secara linier dengan memasukkan beberapa data acuan. Sedangkan untuk silikon murni ditentukan dari ekstrapolasi linier ke temperatur 743°C pada data cairan silikon (1410°C sampai 1600°C), sebagaimana diberikan oleh Lucas [12], karena kita tahu bahwa silikon murni masih padatan pada 743°C. Cara ekstrapolasi ini dalam densitas cairan silikon adalah sama yang

dilakukan oleh Ruppertsberg dkk.[17] untuk paduan cairan Li-Pb

Gambar 6 dan 7 juga menunjukkan data padatan dari paduan Li-Si pada temperatur kamar (Schafer dkk.[13,14], Axel dkk.[14], Frank dkk.[19], Von Schenering dkk.[15] dan Nesper dkk. [16]. Pada Tabel 3 ditunjukkan hasil pengukuran paduan cairan Li-Si.

Tabel 3. Densitas pengukuran untuk tiap-tiap sampel dengan diafragma yang berbeda.

| Nomor sampel | Diafragma (mm) | Densitas (g/cm ³) |
|--------------|----------------|-------------------------------|
| 2 | 2 | 0,849 (12) |
| 3 | 3 | 0,906 (12) |
| 4 | 2 | 1,002 (10) |
| 4 | 3 | 1,011 (11) |
| 5 | 2 | 1,138 (11) |
| 6 | 2 | 1,450 (11) |
| 6 | 3 | 1,457 (11) |
| 7 | 3 | 1,646 (12) |

Gambar 7 memberikan volume molar hasil perhitungan oleh persamaan 5 pada paduan cair, campuran ideal, aproksimasi densitas linier terhadap fraksi mol silikon, dan padatannya. Bilamana penentuan volume kontraksi, itu diaplikasikan ke campuran sistem ideal, $V(\text{linier}) = X_{Si} V_{Si} + (1 - X_{Li}) V_{Li}$, dimana V_{Si} dan V_{Li} ditentukan dari pengasumsian akstrapolasi linier (yang difitkan). Menurut definisi volume kontraksi adalah $(V(\text{linier}) - V(\text{percobaan})) / V(\text{linier})$. Dengan definisi ini diperoleh hasil pengukuran lebih dari 15% volume kontraksi maksimum pada fraksi mol silikon di bawah 50% hal ini juga pada paduan cairan Li-Pb (Ruppertsberg dan Speicher [17]). Suatu hal yang perlu dicatat bahwa kurva volume molar dari paduan Li-Si tidak menunjukkan titik minimum sampai fraksi mol di bawah 49,94% silikon, sedangkan pada Li-Pb menunjukkan titik minimumnya.

KESIMPULAN

Transmisi neutron termal dapat membuktikan pengukuran densitas pada temperatur tinggi dan bahan sampel yang agresif. Validitas (keabsahan) pengukuran dicobakan pada hasil percobaan untuk cairan litium murni dan padatan tantalum yang mana datanya dikenal dalam literatur.

Ditentukan bahwa volume kontraksi lebih dari 15% yang terjadi pada paduan cairan Li-Si.

Dalam kesempatan ini kita belum menginterpretasikannya ke dalam teori-teori densitas paduan cair seperti dikembangkan oleh

Meidema dkk.[18] dan Bhatia dan Singh [20] yang melibatkan interaksi antar partikel.

DAFTAR PUSTAKA

1. Nguyen, V, T and Enderby, E. , *Phil. Mag.* 35 (1977) 1013.
2. Meijer J A, Kuiper P, Van der Marel C and Van der Lugt W, 1988, *Zeitschrift fur Physikalische Chemie Folge*, BD 156 5 (1988) 623.
3. Van der Marel C, Geertsma W dan Van der Lugt 1980, *J. Phys. F: Met. Phys.* 10 (1980) 2305.
4. Van der Marel C, Van Ooten A B, Geertsma W, and Van der Lugt, W. *J. Phys. F: Met. Phys.* 12 L129 and 12 2349 (1982).
5. Sears, V., *Methods of experimental physics vol. 23 Neutron Scattering Part A*, eds. K Skold and D. L. Price, (Orlando, Florida: Academic press), 521 (1986).
6. Van der Marel C., Vinke G. J. B. dan Van der Lugt, W. , *Solid state communication vol. 54* 11 (1985) 917.
7. Sharma, R. A. and Seefurth, R. N. 1976, *Electrochem. Soc.* 123 (1976) 1763.
8. Wen C. J. dan Huggins, R. A. J. *Solid State Chem.* 37 (1981) 271.
9. Gerlag, E. E. A., *Ijking van der vloeistofdiffractometer m.b.v kaliumjodidepoeder*, IRI-Report (1988).
10. Cullity B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, (1967).
11. Rekveldt M. T., dan Westerhijs, P., *Nucl. inst. meth. phys. res*, B 28 (1987) 583.
12. Shpil'rain, E. E., Yakimovich, K. A., Fomin, V. A., S'tovorodjko, S. N. and Lucas, *Mem. Sci. rev. news* 2 (1964) 3.
13. Schafer, H., Axel, H., and Weiss, A., *Z. Naturf.* 20 B (1965) 1302.
14. Axel, H., Schafer, H., Weiss, A., *Angew. Chemie*, 77 379; *Angew. Chemie. Intern. Edit.* 4 358.
15. Von Schenering, H. G., Nesper, R., Tebbe, K. F. and Curda, J. Z. *Metallk.* 71 (1980) 357.
16. Nesper, R., Von Schenering, H. G. and Curda, J. *Chem. Ber.* 119 (1986) 3576.
17. Ruppertsberg, H. and Speicher, W. , *Z. Naturf.* 20 B (1976) 394.
18. Miedema, A. R., De Chatel, P. F. and De Boer, F. R. *Physica* 100B (1980) 1.
19. Frank, U., Muller, W. and Schafer, *Naturf.* 30 B (1975) 10.
20. Bhatia, A. B. and Singh, R. N. *Phys. lett. A* 78 (1980) 460.

DISKUSI

Gunandjar:

Jika dilihat BA penyusun senyawa aliasi Li, maka Si mempunyai BA paling kecil dibanding Pb, Sn dan Ge maka jelas dapat diramalkan bahwa densitas Li-Si lebih kecil (paling kecil) dibanding Li-Pb, Li-Sn, dan Li-Ge. Dari pengertian ini terlihat adanya hubungan densitas dengan sifat (karakteristik) dimana Li-Si mempunyai sifat yang sangat berbeda. Mohon bisa dijelaskan suatu fenomena (menarik) dari sifat aliasi-aliasi tersebut berkaitan dengan densitasnya yang Saudara teliti.

Syahfandi Ahda:

Dari gejala kontras ini antar Li-Si dengan Li-Sn, Li-Pb dan Li-Ge, tapi sejauh ini kita belum mencoba menginterpretasikannya. Dari ide ini akan menjadi suatu masukan baru untuk penelitian berikutnya.

Mengenai Li-Ge, Li-Sn dapat dianggap mempunyai densitas yang besar pada komposisi yang sama pada non alkali metalnya.

Z. Amilius:

1. Apakah Li-Si dibuat sendiri? Bagaimana penanganan bahan cair yang sangat agresif terhadap air ini, apakah diwadahkan dalam keadaan cair?
2. Penampang absorpsi Ta apakah besar?
3. Berapa fluks neutron cuplikan?

Syahfandi Ahda:

1. Li-Si tidak dibuat sendiri. Ini dibuat oleh R. Kinderman. Tapi justru diberikan keakurasiannya dengan melibatkan efek volume dan kontainer.
 - pada saat preparasi, dikerjakan dalam vakum dan gas argon, yang tidak berhubungan dengan air.
 - R. Kinderman telah ahli dalam pembuatan *alloy* metal.
2. Dapat dilihat dalam Tabel pada bab teori.
3. Fluks neutron cuplikan tidak diukur (bergantung pada luas, waktu).