

## EFEK CRYOMILLING TERHADAP STRUKTURMIKRO SISTEM Bi-Mn

Wahyu Bambang W., Suryadi, Agus Sukarto W., dan Nurul Taufiq R.

Pusat Penelitian Fisika (P2F) - LIPI  
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

### ABSTRAK

**EFEK CRYOMILLING TERHADAP STRUKTUR MIKRO SISTEM Bi-Mn.** Pengaruh *cryomilling* terhadap struktur mikro paduan sistem Bi-Mn telah diamati. Campuran bubuk Bi dan Mn dengan komposisi Bi-20%atMn di *Mechanically Alloyed (MA)* menggunakan *Planetary Ball Mill (PBM4A)* dengan variasi kondisi MA pada suhu ruang ( $\pm 25$  °C), 0 °C, dan -50 °C. Operasi *cryomilling* dengan suhu -50 °C dilakukan dengan mengalirkan nitrogen cair pada ruang pendingin berisi etanol 50 %vol yang akan mendinginkan *chamber MA*. Campuran bubuk yang telah di MA dikarakterisasi dengan *X-Ray Diffraction (XRD)* dan *Scanning Electron Microscope (SEM)*. Analisis struktur memperlihatkan efek penghancuran dan pemunculan fasa metastabil yang signifikan pada MA kondisi *cryogenic* dibandingkan dengan MA pada kondisi suhu ruang untuk waktu MA yang sama, sementara analisis struktur mikro memperlihatkan hubungan antara homogenitas dan kehalusan struktur terhadap kondisi MA. Perbandingan hasil *milling* terhadap suhu memperlihatkan efektifitas *milling* pada suhu rendah untuk menghasilkan fasa metastabil dengan struktur mikro yang lebih halus dan seragam.

**Kata kunci :** *Cryomilling*, sistem Bi-Mn, *cryogenic*

### ABSTRACT

**EFFECT OF CRYOMILLING ON MICROSTRUCTURE OF Bi-Mn SYSTEM.** The influence of *cryomilling* on the microstructure of Bi-Mn alloy system had been observed in this study. Bi and Mn powder mixtures of Bi-20 %at Mn were *Mechanically Alloyed* using Planetary Ball Mill (PBM 4A) in variation of MA temperature of ambient ( $\pm 25$  °C), 0 °C, and -50 °C. The *cryomilling* at temperature of -50 °C was done by flowing liquid nitrogen the milling chamber which contains ethanol 50 % v/v. The as-MAed powder mixture were characterized using X-Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscope (SEM). Structural analysis showed the significant refinement effect and the appearance of metastable phase on *cryomilling* compared to the result for conventional MA at room temperature. Meanwhile, microstructural analysis showed the relation of homogeneity and the finess of structure to MA condition. The comparison of milling result to temperature shows the effectivity of milling process at low temperature in producing metastable phase with finer and more homogeneous microstructure.

**Key words :** *Cryomilling*, Bi-Mn system, *cryogenic*

### PENDAHULUAN

Material berstruktur nanometer memiliki keunikan yang berbeda dengan karakteristiknya pada orde mikrometer. Beberapa penelitian terdahulu melaporkan peningkatan kekuatan dan kekerasan pada material nanokristalin yang telah dikonsolidasi menjadi bentuk *bulk* material dibandingkan dengan *bulk* material konvensional yang memiliki butiran berukuran besar [1-3]. Pada orde nano, suatu material memiliki energi permukaan yang besar dan sangat berpengaruh pada kesetimbangan termal [4]. Kondisi ini akan memunculkan fenomena baru yang tidak teramati pada orde mikro, misalnya kemungkinan hilangnya sifat feroelektrik dan feromagnetik suatu bahan [4].

*Mechanical Alloying (MA)* sebagai salah satu metode untuk mensintesis suatu material telah banyak digunakan untuk menghasilkan material berstruktur

nanometer. Saat ini, metode *mechanical alloying* yang banyak digunakan adalah metode *ball milling*. Penghancuran butiran partikel dengan metode ini terjadi karena penumbukan yang terjadi berulang-ulang dan *cold welding* dari partikel bubuk [5-6].

Salah satu variasi *ball milling* yang banyak menarik minat dan banyak dikembangkan saat ini terkait dengan kemampuannya untuk menghasilkan material berstruktur nano adalah *Cryomilling*. Teknik ini memiliki beberapa karakteristik yang berbeda dengan MA konvensional, meliputi *strain rate* yang tinggi, *strain kumulatif* yang besar, dan suhu yang rendah (*cryogenic*) [7]. Teknik ini memiliki banyak keunggulan dalam penghancuran material, terkait dengan sifat kerapuhan suatu material pada suhu rendah. Dilaporkan pula bahwa MA pada kondisi *cryogenic* memiliki efek

positif pada energi koersivitas suatu *bulk* material (400A/m) karena dapat mencegah terjadinya kristalisasi lebih jauh [8].

Pada proses ini, kontainer *MA* didinginkan dengan memberikan aliran nitrogen cair secara kontinu untuk mendinginkan ruangan selama *MA* berlangsung [5,9]. Teknik pengaliran nitrogen cair secara kontinu dilakukan untuk memastikan suasana *milling* tetap terjaga dalam suhu konstan dan bubuk mengalami efek penghancuran yang sama.

Pada penelitian ini, akan dipelajari strukturmikro paduan Bi-Mn yang *dimilling* pada kondisi *cryogenic*. Bi-Mn dikenal sebagai sistem paduan yang memiliki karakteristik yang sesuai untuk diaplikasikan sebagai magnet permanen dengan energi koersivitas yang tinggi [10]. Paduan ini juga dikenal luas dengan aplikasinya sebagai media penyimpanan magnetik [11]. Mengacu kepada riset yang telah ada sebelumnya, penggunaan metode *cryomilling* kemungkinan akan memunculkan fenomena strukturmikro baru yang tidak ditemui dengan menggunakan *MA* konvensional. Sebagai pembanding, campuran bubuk Bi-Mn juga *dimilling* pada suhu kamar dan 0 °C.

## METODE PERCOBAAN

Lempengan Bi berbentuk menyerupai jarum dan bubuk Mangan produksi Merck. Co. Ltd dengan kemurnian 99.5% digunakan sebagai sampel yang akan diproses dan diamati perubahan strukturmikronya. Lempengan Bi berbentuk jarum mula-mula di hancurkan menggunakan *blast mill* (*disk mill*) *Siebertechnik* hingga mencapai ukuran beberapa mikron selama 5 menit, dengan waktu istirahat selama 3 menit untuk setiap 1 menit operasi. Konfigurasi waktu tersebut dibuat untuk mengurangi berbagai kemungkinan yang terjadi pada material terkait dengan panas yang dihasilkan pada proses.

Bubuk Bi yang dihasilkan tersebut kemudian dicampur dengan bubuk Mn dengan komposisi Bi-20%at Mn untuk kemudian *dimilling* dalam *vial* bersuasana argon menggunakan *Planetary Ball Mill* 4A buatan Pusat Penelitian Fisika LIPI. Bubuk dengan komposisi tersebut dimasukkan ke dalam *vial* bersuasana argon. Bola-bola *MA* terbuat dari *chrome steel* berukuran 5 mm dengan perbandingan *ball to powder* ratio 8:1 digunakan sebagai media penghancuran.

Untuk operasi *cryomilling*, digunakan *chamber* yang memiliki ruang antara *vial MA* dan dinding luar. Ruang tersebut diisi dengan cairan yang telah diketahui titik bekunya yang kemudian dibekukan menggunakan nitrogen cair. Suhu dalam ruang pendingin dijaga konstan dengan mengalirkan nitrogen cair dalam selang waktu tertentu untuk menjaga cairan pendingin tetap dalam keadaan beku. Sampel yang telah dikondisikan dalam ruang pendingin kemudian diputar dengan kecepatan 100 rpm. Kondisi *MA* divariasikan

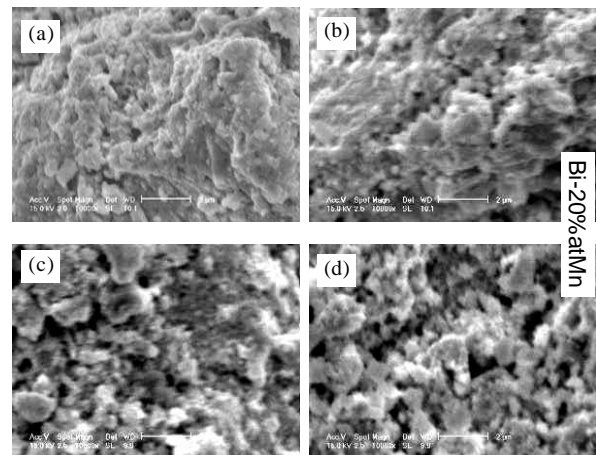
dengan menggunakan larutan pendingin berupa alkohol 50% yang dibekukan dengan nitrogen cair, air beku, dan kondisi *MA* normal tanpa pendinginan.

Sampel hasil *milling* dikarakterisasi menggunakan *XRD* tipe *Digital Rigaku Geigerflex* dengan panjang gelombang Cu- $\alpha=1,5406\text{\AA}$ . Strukturmikro dari sampel diamati menggunakan *ESEM* tipe XL30CP- Philips.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

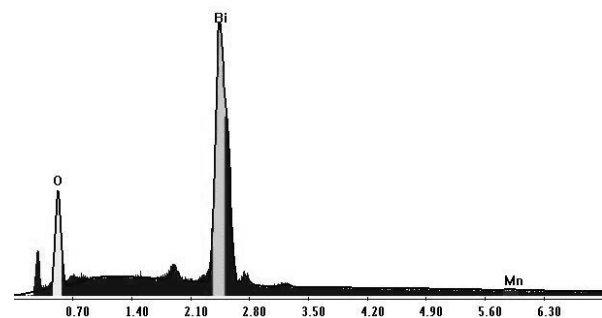
### Perubahan Strukturmikro pada Suhu Ruang

Perubahan strukturmikro yang terjadi pada *MA* suhu kamar ditunjukkan pada Gambar 1. Dari komposisi bubuk yang digunakan, diprediksi bahwa partikel Bi dengan jumlah yang lebih banyak dan ukuran yang lebih besar dibandingkan partikel Mn lebih banyak mengisi ruang dan mengelilingi partikel Mn. Hal ini terlihat dari hasil *EDX* sampel yang sama pada Gambar 2, yang diproses menggunakan alat *milling* yang lain (*HEM E3D*) selama 5 jam. Dominasi partikel Bi mengakibatkan lebih banyaknya deformasi plastis butiran yang terjadi dibandingkan dengan penghalusan butiran. Seperti telah



Gambar 1. Evolusi strukturmikro Bi-20%at Mn yang *dimilling* pada suhu kamar selama, a) 0 jam b) 16 jam c) 45 jam d) 80 jam.

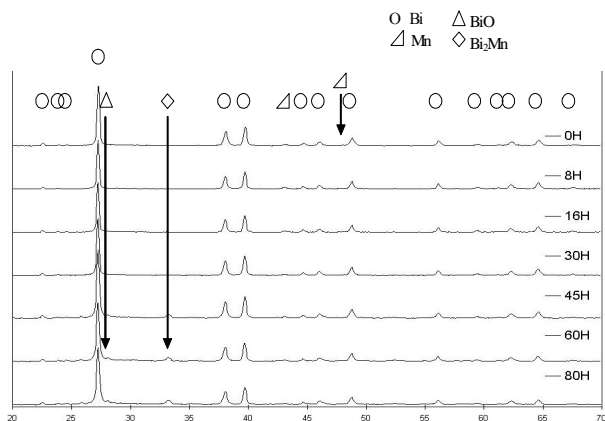
Label A: Bi20Mn HEM 5h surface-1



Gambar 2. Hasil *EDX* Bi-20%atMn yang *dimilling* menggunakan *High Energy Milling E3D* selama 5 jam.

diketahui, Bi memiliki keuletan yang tinggi pada suhu kamar. Keuletan yang tinggi ini menyebabkan Bi lebih sulit untuk dihancurkan pada suhu kamar dengan kecepatan MA sistem yang hanya 100 rpm. Energi penghancuran yang berasal dari tumbukan bola kemungkinan tidak mampu menghasilkan laju regangan kisi yang cukup untuk melampaui kekuatan ikatan kimia dari bubuk. Adanya deformasi plastis yang lebih banyak menyebabkan terjadinya lebih banyak penggumpalan akibat bertumpuknya butiran Bi yang telah mengalami deformasi plastis bersama dengan butiran Mn.

Pada hasil XRD Bi-20 %at Mn suhu ruang yang ditunjukkan pada Gambar 3, diperlihatkan secara jelas apa yang terjadi pada strukturmikro sistem Bi-Mn. Dari gambar tersebut tidak terlihat adanya penurunan intensitas puncak Bi dan Mn yang signifikan, bahkan untuk waktu MA sampai 80 jam. Hal ini terkait dengan rendahnya energi yang dihasilkan dari tumbukan bola-bola MA. Energi yang dihasilkan ternyata tidak menghasilkan penghalusan butiran sampai ke level atomik. Namun adanya pemunculan beberapa puncak asing dengan intensitas yang lemah setelah MA selama 45 jam menunjukkan adanya pembentukan fasa baru selama proses MA.

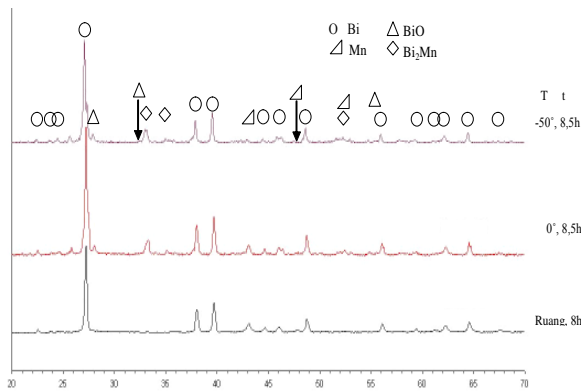


Gambar 3. XRD hasil MA Bi-20%at Mn pada kondisi suhu ruang.

Puncak-puncak dengan intensitas yang lemah tersebut adalah  $Bi_2Mn$  yang merupakan fasa metastabil sistem Bi-Mn dan BiO. Pemunculan fasa tersebut menunjukkan adanya reaksi hingga ke level atomik yang terjadi selama proses MA, tetapi tidak terlihat penurunan intensitas yang signifikan pada puncak-puncak Bi dan Mn. Kemunculan BiO dimungkinkan terjadi karena impuritas adanya oksigen yang masuk saat lempengan Bi dihancurkan menggunakan disk mill. Pada akhirnya, fenomena yang terlihat dari analisis SEM dan XRD saling menguatkan adanya reaksi ke level atomik, mengarah kepada pembentukan fasa metastabil sistem Bi-Mn, meskipun penghalusan butiran yang terjadi belum merata.

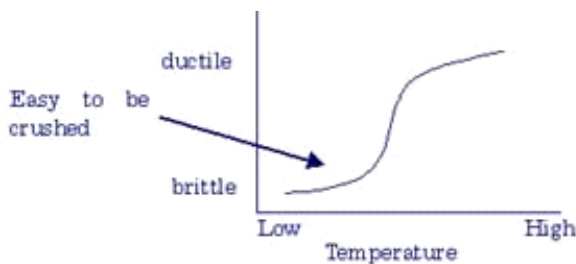
## Perbandingan Strukturmikro pada Proses Cryomilling

Penurunan suhu pada proses MA memberikan perubahan yang signifikan pada pola XRD campuran Bi-20%at Mn. Gambar 4 memperlihatkan adanya pemunculan fasa metastabil  $Bi_2Mn$  pada suhu sistem 0 °C dan -50 °C untuk waktu MA yang sama. Fasa metastabil tersebut belum terlihat pada sistem MA dengan suhu ruang. Hal ini menunjukkan dua kemungkinan yaitu adanya perbedaan energi penghancuran yang dihasilkan oleh sistem yang berbeda atau adanya perbedaan karakteristik material akibat perbedaan kondisi MA. Mengingat energi penghancuran dihasilkan dari tumbukan bola-bola MA yang dipengaruhi oleh kecepatan putaran sistem, maka tidak mungkin perbedaan tersebut muncul karena perbedaan energi penghancuran. Adanya perubahan karakteristik material karena perbedaan kondisi MA merupakan alasan yang paling mungkin terhadap munculnya perbedaan tersebut.



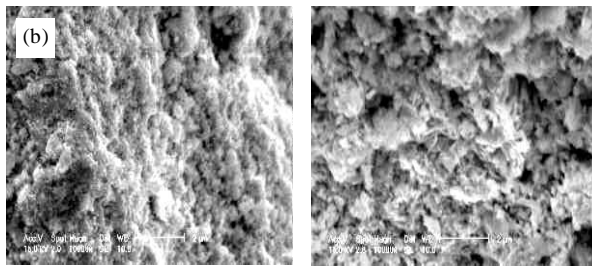
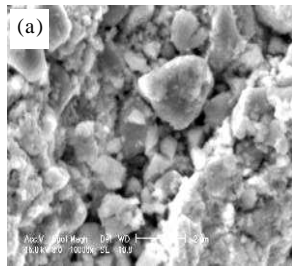
Gambar 4. Perbandingan performa milling sistem Bi-Mn untuk waktu MA 8H.

Bismuth (Bi) dikenal sebagai material yang memiliki keuletan cukup baik pada suhu ruang. Keuletan ini menyebabkan butiran Bi lebih sulit untuk dihancurkan pada suhu ruang. Ketika suhu sistem pada proses MA diturunkan, keuletan partikel Bi menurun dengan cepat hingga ke titik kritis pada suhu 0 °C, seperti terlihat pada Gambar 5. Pada suhu di bawah 0 °C keuletan tersebut akan terus menurun, meskipun laju penurunannya tidak terlalu besar. Perubahan karakteristik partikel Bi menyebabkan material tersebut sangat rapuh dan mudah hancur.



Gambar 5. Efek suhu terhadap karakteristik suatu material [12].

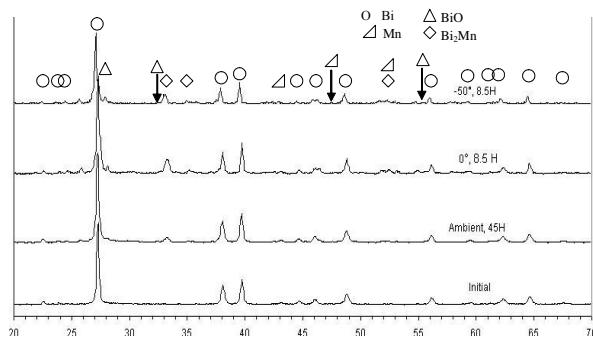
MA pada suhu rendah mampu menghasilkan strukturmikro yang lebih halus, seperti ditunjukkan pada Gambar 6. Setelah MA selama 8 jam, masih terlihat adanya butiran dengan ukuran sekitar 1  $\mu\text{m}$  pada MA dengan suhu ruang. Hal tersebut tidak terlihat pada hasil MA dengan suhu 0 °C dan -50 °C. Perbedaan lain yang terlihat jelas adalah homogenitas ukuran butiran serta lebih meratanya pencampuran partikel di permukaan strukturmikro yang muncul pada hasil MA dengan suhu rendah. Secara umum terlihat bahwa untuk waktu yang sama, MA pada suhu rendah memberikan perubahan yang signifikan pada ukuran dan homogenitas butiran.



**Gambar 6.** Perbandingan strukturmikro untuk setiap kondisi *milling*: a) suhu ruang, 8h b) suhu 0 °C (air beku), 8,5h c) suhu -50 °C (etanol 50 % Vol beku).

### Perbandingan Efektivitas Sistem Milling

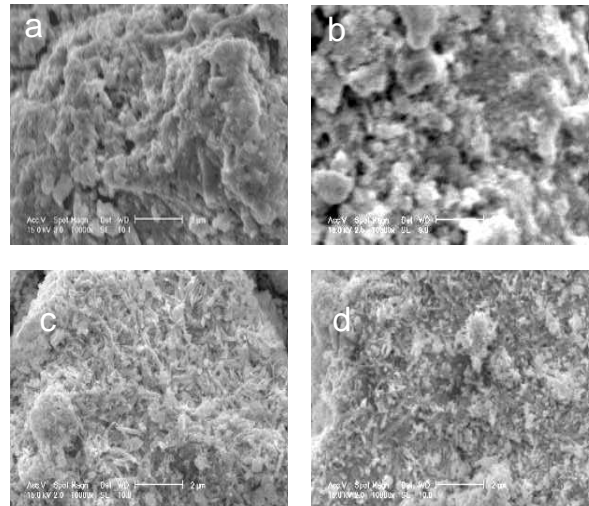
Gambar 7 memperlihatkan perbandingan waktu MA yang dibutuhkan ketiga sistem MA untuk memunculkan pola difraksi yang relatif sama. Dari gambar tersebut terlihat bahwa untuk MA pada suhu ruang, sistem membutuhkan waktu 45 jam untuk memunculkan fasa metastabil Bi<sub>2</sub>Mn. Namun puncak fasa metastabil tersebut belum terlalu signifikan dibandingkan dengan intensitas yang terlihat pada sistem dengan suhu rendah. Pada MA dengan suhu rendah, kedua fasa metastabil



**Gambar 7.** Perbandingan efektifitas waktu MA untuk mendapatkan hasil MA yang sama.

terlihat sudah cukup signifikan untuk waktu MA yang relatif sangat singkat (8,5 jam). Di sisi lain, sistem *cryomilling* (suhu -50 °C) memiliki keunggulan lain dibandingkan MA pada suhu 0 °C. Beberapa puncak Bi terlihat memiliki puncak dengan intensitas yang lebih rendah dibandingkan dengan intensitas pada 0 °C untuk sudut 2 *theta* yang sama. Hal ini memperlihatkan keunggulan sistem *cryomilling* dalam hal pemunculan fasa metastabil.

Perbandingan strukturmikro campuran bubuk sebelum *dimilling* dan untuk setiap sistem MA, seperti terlihat pada Gambar 8, mempertegas hasil analisis XRD yang disebutkan sebelumnya. MA pada suhu ruang selama 45 jam ternyata masih menyisakan beberapa butiran dengan ukuran yang besar dan tidak homogen, meskipun secara umum butiran telah terhaluskan hingga ukuran *sub mikron*. Sebaliknya, bubuk hasil *milling* pada suhu 0 °C terlihat memiliki butiran yang jauh lebih kecil dan lebih homogen. Kondisi yang lebih baik ditemukan pada hasil *milling* dengan suhu -50 °C. Bubuk hasil *milling* memiliki butiran dengan ukuran yang kurang lebih sama, namun dengan kehalusan strukturmikro yang lebih baik dibandingkan dengan hasil pada 0 °C.



**Gambar 8.** Perbandingan strukturmikro untuk performa MA Bi 20% at Mn yang sama: a) sebelum di MA b) suhu ruang, 45H c) suhu 0 °C (air beku), 8,5h d) suhu -50 °C (etanol 50% Vol beku).

### KESIMPULAN

Campuran Nanokristalin Bi, Mn, dan Bi<sub>2</sub>Mn dengan distribusi yang mendekati uniform telah berhasil dibuat dengan sistem *cryomilling*. Analisis XRD dan SEM memperlihatkan adanya perbedaan strukturmikro yang signifikan antara bubuk yang *dimilling* pada suhu ruang dan pada suhu rendah. Secara umum, hasil analisis data dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Penurunan suhu pada operasi MA mengubah karakteristik material sehingga memudahkan proses penghalusan butiran.

2. Sistem MA pada suhu rendah mempercepat proses reaksi di level atomik, yang ditandai dengan munculnya fasa metastabil.
3. Sistem MA pada suhu rendah meningkatkan efektivitas waktu MA dengan strukturmikro yang jauh lebih halus dan homogen dibandingkan dengan MA pada suhu ruang.

## DAFTARACUAN

- [1]. H. GLEITTER., *Prog. Mater. Sci*, **33** (1989) 223
- [2]. C. SURYANARAYANA., *Int. Mater. Rev*, **40** (1995)41
- [3]. H. GLEITTER., *Acta Mater*, **48** (2000) 1
- [4]. G. CAO., *Nanostructure and Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Applications*, Imperial College Press, (2004)
- [5]. C. SURYANARAYANA., *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, (2004)
- [6]. S. DELEDDA., B. C. HAUBACK., H. FJELLVAG., *Journal of Alloys and Compounds*, (2006)
- [7]. F. SUN., P. ROJAS., A. ZUNIGA., E. J. LAVERNIA., *Materials Science and Engineering A*, **430** (2006) 90-97
- [8]. J. FUZER., J. BEDNARCIK., P. KOLLAR., S. ROTH., *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, (2006), doi: 10.1016/j.jmmm.2006.11.014
- [9]. L. AJDELSZTAJN., B. JODOIN., J. M. SCHOENUNG., *Surface & Coatings Technology*, **201** (2006) 1166-1172
- [10]. K.H.J. BUSCHOW(ED.), *Handbook of Magnetic Materials*, **13**, Elsevier, Amsterdam, (2001)
- [11]. P.M. OPPENEER, V.N. ANTONOV, T. KRAFT, H. ESCHRIG, A.N. YARESKO, A.Y. PERLOV, *J. Appl. Phys*, **80** (1996) 1099
- [12]. AGUS S. W., *Final Report of Indonesian Toray Science Foundation*, (2005)