

APLIKASI *HIGH ENERGY MILLING* DALAM METALURGI SERBUK

Ridwan, Grace Tj. Sulungbudi dan Mujamilah

Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

APLIKASI *HIGH ENERGY MILLING* DALAM METALURGI SERBUK. Salah satu di antara metode untuk pembuatan bahan paduan logam dengan ukuran butiran yang sangat halus, nanokristalin adalah *high energy milling* (HEM). Mekanikal sintesis dapat dilakukan secara langsung menggunakan serbuk elemen dasar sesuai komposisi nominal material, baik dalam media udara biasa, inert gas, maupun cairan tertentu sesuai kebutuhan. Proses *milling* terhadap bahan serbuk Fe ukuran 100 *mesh* dan serpihan Ta dalam media toluena telah dilakukan. Hasil *milling* serbuk Fe dan Ta selama 10 jam tidak menunjukkan adanya pengaruh oksida dan ukuran butiran pada akhir *milling* masing-masing sekitar 60 nm dan 21 nm. Pengaruh *milling* terhadap sifat magnet serbuk Fe menunjukkan adanya peningkatan koersivitas intrinsik, H_c dari 108 Oe untuk *milling* 30 menit menjadi 150 Oe setelah *milling* selama 600 menit. Paduan intermetalik Ni_3Fe telah berhasil disintesis secara mekanik tanpa media toluena selama 30 jam dari serbuk Ni dan Fe dengan perbandingan 76 : 24. Pola difraksi sinar-X terhadap serbuk hasil *milling* menunjukkan fasa Ni_3Fe telah terbentuk tanpa fasa kontaminan yang berasal dari *vial* ataupun bola. Semua proses *milling* yang dilakukan menggunakan *vial* dan bola terbuat dari *low carbon stainless steel*.

Kata kunci : *High energy milling, mechanical alloying, nanocrystalline, sifat magnet*

ABSTRACT

APPLICATION OF *HIGH ENERGY MILLING* IN POWDER METALLURGY. Among the synthesis methods of metallic fine powder compounds, nano crystalline is used high energy milling (HEM). The mechanosynthesis of metallic compounds can be done directly from elemental powder depend on the nominal composition of the synthesized materials, in the media of free air, inert gas, as well as specified liquid. Milling process of 100 mesh Fe powder and 0.1 mm pieces of Ta in the media of liquid toluena have been carried out. The 10 hours milled powder of Fe and Ta showed are not oxidized with the powder size 60 nm and 21 nm respectively. The milling effect to the magnetic properties of Fe powder show by increases of intrinsic coersivity, H_c from 108 Oe to 150 Oe after milling time 30 minute and 600 minute respectively. The intermetallic compound of Ni_3Fe has been successfully synthesized after 30 hours milling in the free air from Ni and Fe powder with the ratio of 76 : 24. The X-ray diffraction pattern of milled powder show pure formation of Ni_3Fe phase without any contaminant from the *vial* or balls. All the milling process in these work were carried out by using *vial* and balls made of the low carbon stainless steel.

Key words : *High energy milling, mechanical alloying, nanocrystalline, magnetic properties*

PENDAHULUAN

Penggunaan teknik metalurgi serbuk dalam proses sintesis bahan terutama yang bersifat metalik menggunakan metode mekanik sangat berkembang saat ini. Mengingat dengan metode ini proses sintesis bahan baik dalam kondisi kering maupun basah dapat dilakukan dengan mudah. Proses sintesis suatu paduan secara mekanik ini (*mechanosynthesis*) dapat dilakukan tanpa perlu menggunakan sistem pemanasan dari luar, namun demikian akumulasi panas dapat terjadi di dalam sistem *vial* selama proses *milling* yang pada umumnya tidak lebih dari 100°C.

Proses sintesis bahan menggunakan teknik *mechanochemical* ini semakin banyak digunakan,

terutama terkait dengan proses sintesis bahan yang bersifat amorf dengan ukuran kristal yang sangat halus (nano kristalin)[1]. Beberapa studi yang telah dilakukan, dengan menggunakan fasilitas *high energy milling* (HEM) telah dapat disintesis berbagai paduan, misalnya karbida, intermetalik, silikat, arsenik baik menggunakan bahan dasar serbuk maupun campuran paduan dan elemen bahan. Menggunakan HEM ini juga dapat dilakukan proses reduksi oksida ataupun sulfida, sehingga dengan proses *milling* yang dilakukan tidak saja dapat diperoleh bahan yang homogen, juga dapat terbentuk suatu sistem nano komposit seperti logam-oksida dan logam nitrida [2]. Metode sintesis bahan

dengan teknik HEM ini juga berpotensi digunakan untuk memproduksi bahan nano-komposit dalam skala besar, walaupun sampai saat ini beberapa kendala yang masih harus diatasi. Kriteria yang harus dipenuhi untuk peralatan *milling* ini adalah [2]: a) kecepatan impact yang tinggi (paling tidak sebanding dengan apa yang tersedia pada skala laboratorium yakni $\approx 3 \text{ m/s}$); b) mempunyai frekuensi impact yang tinggi, guna meninggikan kecepatan reaksi dan produksi; c) mudah disesuaikan dengan kapasitas produksi.

Bidang Bahan Maju, Puslitbang Iptek Bahan-Badan Tenaga Nuklir Nasional, baru-baru telah melengkapi salah satu fasilitas sintesis bahan yakni *SPEX CertiPrep 8000M Mixer/ Mill* yang dapat digolongkan sebagai peralatan HEM dengan jumlah getaran (bolak-balik) sekitar 1080 siklus per menit. Peralatan ini mampu digunakan untuk menghaluskan material yang getas, pencampuran serbuk, membuat emulsi dan pembuatan *alloy* secara mekanik (*mechanical alloying*). Oleh sebab itu uji unjuk kerja peralatan ini perlu dilakukan terutama untuk melihat kemampuan alat telah memadai untuk pemrosesan bahan baik terkait dengan kemampuan penghalusan butiran, maupun kemungkinan adanya unsur pengotor akibat abrasi dari wadah cuplikan (*vial*), bola selama proses *milling*. Dalam makalah ini akan dibahas dampak *milling* terhadap ukuran butiran untuk unsur-unsur besi, Fe dan Tantalum, Ta serta hasil pembuatan *permalloy*, Ni_3Fe secara mekanik. Guna melihat dampak *milling* terhadap perubahan sifat fisika bahan, maka disini juga akan ditinjau mengenai perubahan sifat magnet Fe berdasarkan hasil pengukuran kurva histeresis menggunakan *vibrating sample magnetometer (VSM)* terhadap selang waktu *milling*.

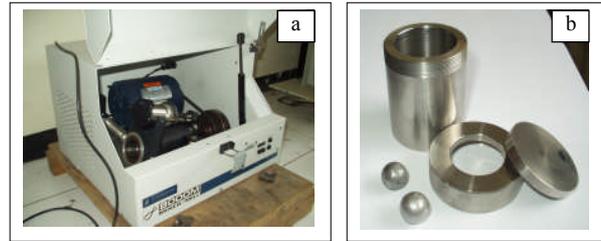
METODE PERCOBAAN

Peralatan *high energy ball milling* yang digunakan dalam kegiatan ini adalah buatan *SPEX CertPrep, Inc, 203 Norcross Ave, Metuchen, New Jersey 08840, USA*. Spesifikasi teknis diantaranya [3]:

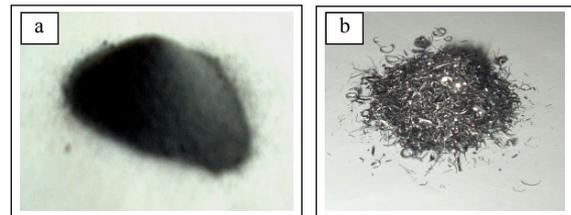
Type of mill = high energy ball mill, shaker mill, Grinding Container = canister type vial with one or ore balls, Weight (empty, without vial) = 35 kg, Dimension = 48 cm x 36 cm x 46 cm, Timer range = 0 – 100 minutes can be extended by user to 1000 minutes.

Peralatan ini di desain sedemikian rupa sehingga kemampuan pengocokan sekitar 1080 siklus per menit, lihat Gambar 1a. Adapun *vial* yang digunakan dalam kegiatan ini terbuat dari *low carbon stainless steel* dengan ukuran tinggi $2\frac{1}{2} \text{ inch}$ dan diameter 2 inch , sedangkan bola yang digunakan terbuat dari baja dengan ukuran diameter 1,0 cm, lihat Gambar 1b.

Dalam eksperimen ini bahan awal yang digunakan berupa serbuk ataupun serpihan. Untuk elemen Fe 98%



Gambar 1. a) *SPEX Certiprep 8000M Mixer/ Mill* ; b) *Vial* dan bola yang digunakan



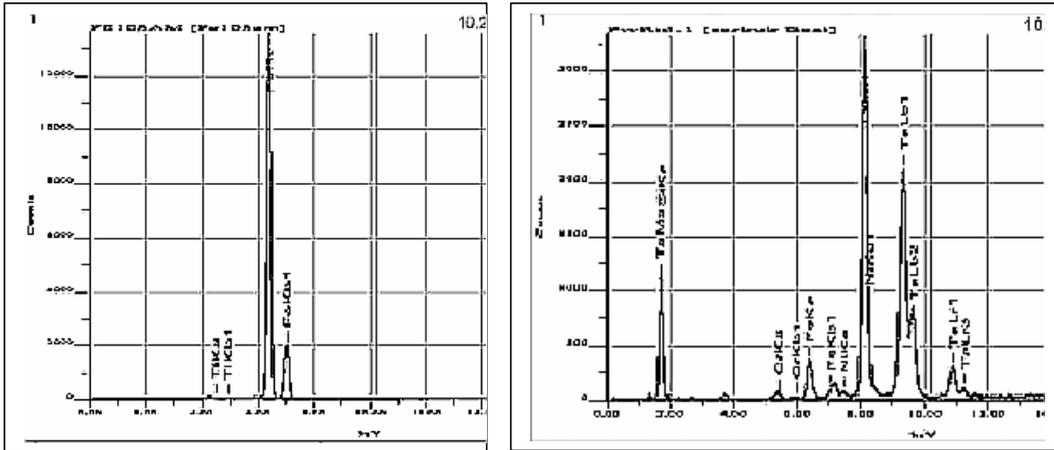
Gambar 2. a) Bahan Fe, b) Bahan Ta

bahan awal berupa serbuk dengan ukuran sekitar $150 \mu\text{m}$ yang produk *Merck*, sedangkan Ta berupa lembaran yang dipotong sehingga berbentuk serpihan dengan ukuran $0,1 \text{ mm}$ produk *China*, lihat Gambar 2.

Untuk menghindari efek oksidasi selama proses *milling*, sebagai media digunakan *toluena*. Jumlah serbuk Fe awal yang di *milling* sekitar 20 gram, pencuplikan dilakukan setiap selang *milling* 90 menit, 150 menit, 210 menit, 310 menit, dan 600 menit. Sedangkan untuk Ta tidak dilakukan pencuplikan, namun tetap dilakukan *milling* selama 10 jam dengan jumlah cuplikan awal seberat 8,0 gram. Proses sintesis paduan Ni_3Fe , dilakukan dengan mencampurkan serbuk Fe dan Ni dengan perbandingan mol 1:3. Guna melihat efek waktu *milling* terhadap reaksi padatan, maka setelah *milling* selama 5 jam, 10 jam, 20 jam dan 30 jam dilakukan pencuplikan. Kandungan unsur hasil *milling* telah ditentukan menggunakan *X-ray Fluorecence (XRF)* yang terdapat di Pascasarjana Ilmu Material, Universitas Indonesia, sedangkan identifikasi fasa dan ukuran butiran masing-masing menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD), dan *Scanning Electron Microscope (SEM)* yang terdapat di Puslitbang Iptek Bahan - Batan. Mengingat Fe bersifat magnetik, maka pengaruh *milling* terhadap sifat magnetik bahan dapat ditentukan dengan menggunakan VSM. Pengukuran kurva histeresis Fe dilakukan dalam bentuk serbuk bebas pada suhu ruang.

HASIL DAN PEMBAHASAN

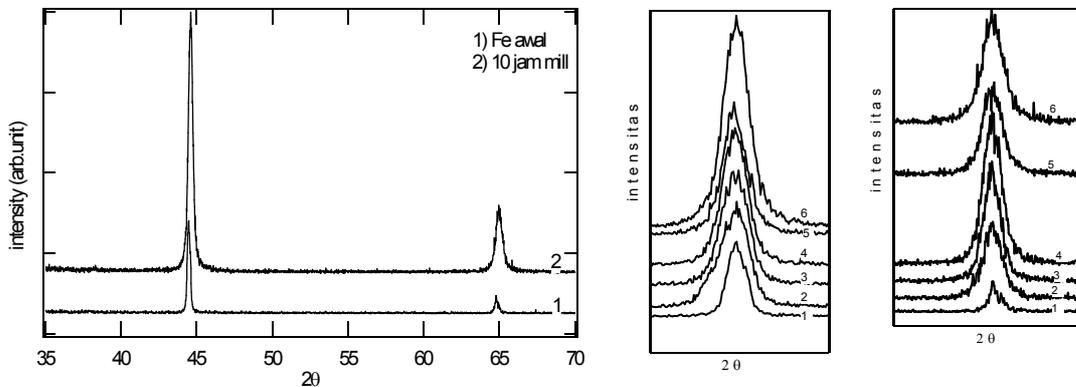
Seperti telah dijelaskan sebelumnya, salah satu tujuan dari penelitian ini adalah untuk melihat dampak proses *milling* terhadap penambahan elemen-elemen pengotor yang diakibatkan abrasi dari vial maupun bola. Identifikasi menggunakan XRF memperlihatkan bahwa penambahan unsur pengotor sejauh ketelitian alat,



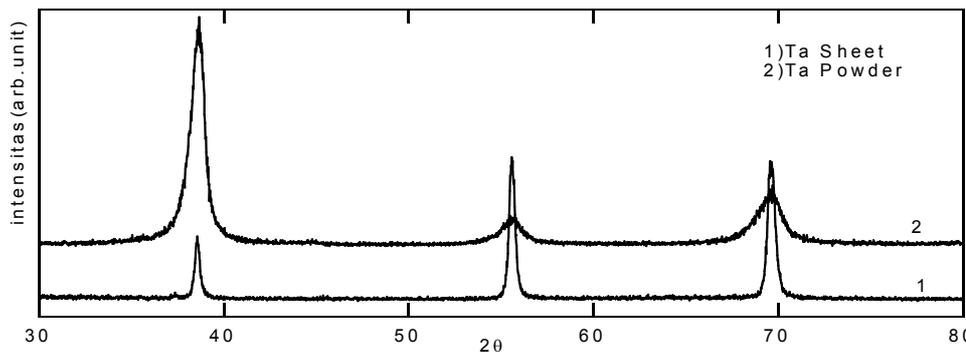
Gambar 3. Spektrum XRF setelah *milling* 10 jam untuk a) bahan Fe dan b) bahan Ta

terlihat tidak signifikan. Hal ini dapat terlihat pada spektrum untuk elemen Fe setelah proses *milling* selama 10 jam, lihat Gambar 3a. Hal yang sama dapat terlihat untuk elemen Ta, lihat Gambar 3b. Berdasarkan hasil pengukuran dengan teknik XRF dapat dikatakan bahwa unsur pengotor akibat abrasi dari *vial* ataupun bola sangat kecil atau dapat diabaikan. Salah satu faktor yang mungkin dapat mengurangi abrasi ini karena digunakannya media *Toluena* selama *milling*. *Toluena* disini dapat dipandang sebagai pelumas, sehingga dapat mengurangi gesekan baik antara bola ataupun serbuk dengan di dinding *vial*.

Untuk beberapa paduan logam efek oksidasi selama proses sintesis bahan tidak diinginkan. Efek oksidasi ini sangat sulit diidentifikasi dengan teknik lain, kecuali efek oksidasi menyebabkan adanya perubahan fasa. Untuk itu identifikasi fasa menggunakan teknik difraksi sinar-X salah satu metode yang tepat. Serbuk hasil proses *milling* telah diidentifikasi menggunakan difraktometer sinar-x, *Philipp* dengan target *Cu-K α* yang terdapat di Puslitbang Iptek Bahan Batan. Berdasarkan pola difraksi pada Gambar 4 dan Gambar 5, jelas terlihat untuk elemen Fe dalam setiap selang *milling* dan Ta tidak terjadi perubahan fasa,



Gambar 4. Pola difraksi elemen Fe a) sebelum dan setelah *milling* selama 10 jam; b) pelebaran puncak difraksi Fe sekitar $2\theta = 44,5^\circ$ dan c) pelebaran puncak difraksi Fe sekitar $2\theta = 65^\circ$ fungsi waktu *milling*



Gambar 5. Pola difraksi sinar-x elemen Ta sebelum dan sesudah *milling* 10 jam

kecuali terlihat adanya puncak difraksi yang semakin melebar.

Puncak difraksi yang semakin melebar ini menandakan bahwa butiran bahan semakin halus. Menggunakan persamaan Scherer [4], maka dapat ditentukan besar ukuran butiran berdasarkan lebar puncak difraksi :

$$D = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

D menyatakan ukuran butiran kristal, $\lambda_{Cu-K\alpha}$ adalah panjang gelombang (15,404 nm), β adalah lebar setengah puncak (*full width at half maximum, FWHM*) dan θ menyatakan sudut difraksi Bragg. Berdasarkan persamaan di atas ukuran butiran terhadap waktu *milling* dapat di lihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Ukuran butiran rata-rata terhadap waktu *milling*

Elemen	Serbuk Awal	10 jam mill
Fe	100 mesh	60 nm
Ta	0,1 mm	21 nm

Kecepatan penghalusan butiran akan sangat terkait dengan sifat kelunakan bahan. Berdasarkan data citra SEM, terlihat butiran Fe akibat tumbukan cenderung memipih sebelum terpisah menjadi serpihan yang lebih halus sesuai lama proses *milling*, lihat Gambar 6a, Gambar 6b dan Gambar 6c, masing-masing dengan pembesaran $4,06 \times 10^2$, $8,1 \times 10^2$ dan $1,62 \times 10^3$.

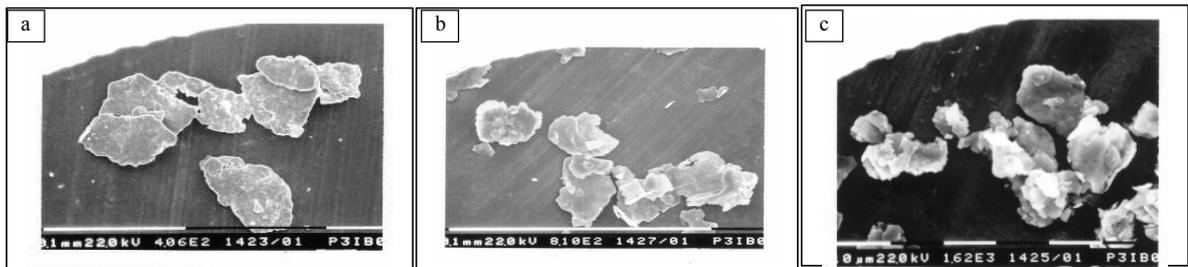
Hal ini dapat dibandingkan dengan hasil *milling* untuk elemen Ta, lihat Gambar 7. Walaupun elemen Ta pada proses awal *milling* mempunyai ukuran jauh lebih

besar dari pada Fe, namun pada akhir *milling* selama 10 jam terlihat serbuk yang diperoleh jauh lebih halus. Hal ini didukung dari pola difraksi sinar-x untuk Ta, terlihat perubahan *FWHM* dari puncak difraksi sebelum dan sesudah *milling* yang sangat besar. Dari sini dapat diperkirakan bahwa Ta lebih getas dari pada Fe.

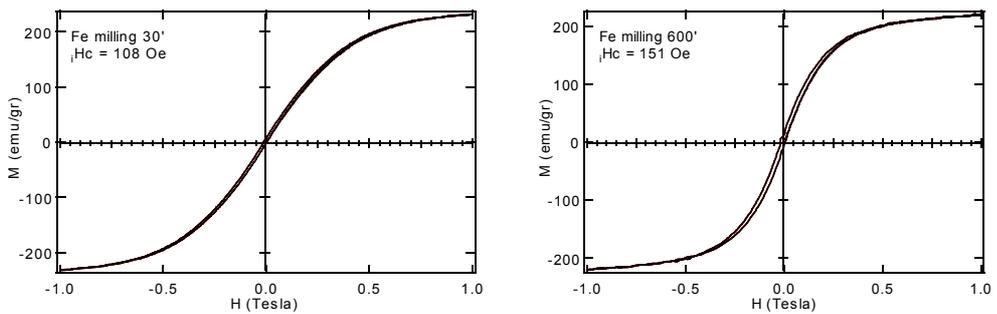
Pengaruh *milling* terhadap serbuk Fe seperti terlihat pada Gambar 6, sangat mungkin menyebabkan timbulnya *stress* mekanik maupun dislokasi di dalam bahan. Pengaruh *stress* mekanik dan dislokasi ini sangat berpengaruh terhadap sifat fisis bahan terutama terkait dengan sifat kemagnetan bahan. Besi (Fe) tergolong magnet lunak, akibat adanya *stress* mekanik ataupun dislokasi dapat menyebabkan peningkatan koersivitas magnetnya [5]. Untuk menghilangkan pengaruh ini biasanya dilakukan proses *anneal* pada suhu dan waktu tertentu, namun menyangkut hal ini akan dibahas pada makalah yang lain. Hasil pengukuran kurva histeresis terhadap serbuk Fe hasil *milling* dapat di lihat pada Gambar 7a dan Gambar 7b.

Berdasarkan hasil pengukuran kurva histeresis terhadap serbuk Fe hasil *milling* menunjukkan adanya peningkatan koersivitas intrinsik (H_c) dari 108 Oe menjadi 150 Oe untuk lama *milling* masing-masing 30 menit dan 600 menit. Hal ini tentunya sangat berkaitan dengan penambahan *stress* mekanik dan dislokasi yang terjadi di dalam serbuk akibat penambahan waktu *milling*. Oleh sebab itu untuk bahan-bahan magnet yang diproses secara serbuk metalurgi, pemrosesan lebih lanjut untuk menghilangkan pengaruh *milling* untuk mendapatkan sifat megnat bahan yang baik sangat diperlukan.

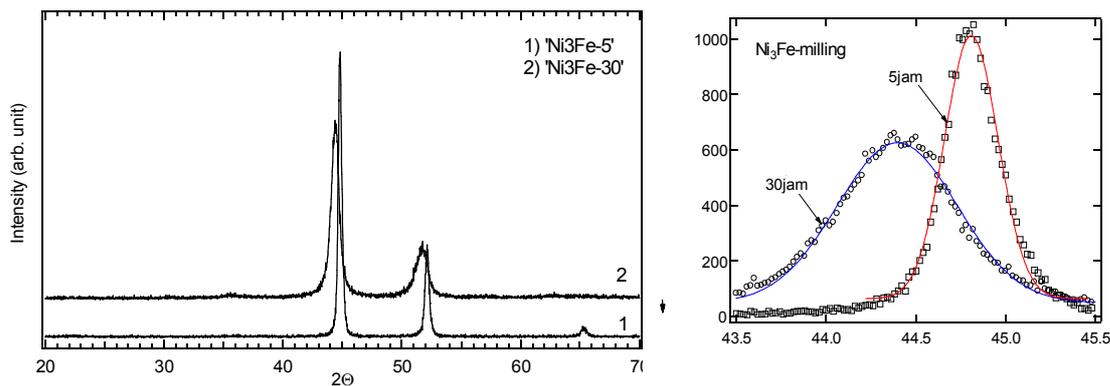
Untuk melihat kemampuan fasilitas HEM yang tersedia saat ini dalam proses sintesis paduan



Gambar 6. Citra SEM terkait ukuran butiran Fe terhadap waktu *milling*; a) 90 menit b) 330 menit dan c) 600 menit (10 jam)



Gambar 7. Kurva histeresis serbuk Fe hasil *milling* a) 30 menit $H_c = 108$ Oe dan b) 600 menit $H_c = 150$ Oe.



Gambar 8. a) Pola difraksi Ni-Fe sebagai fungsi waktu *milling* 1) 5 jam dan 2) 30 jam; b) Pelebaran dan pergeseran puncak difraksi Ni-Fe terkait dengan lama *milling*.

intermetalik, maka pada penelitian ini telah dicoba di sintesis paduan Ni₃Fe. Paduan Ni₃Fe sangat dikenal sebagai bahan magnet lunak (*soft magnetic material*), *permalloy* [6]. Mengingat koersivitas bahan yang rendah dan dengan remanensi yang tinggi, maka bahan ini banyak digunakan sebagai bahan inti *trafo*. Reaksi intermetalik yang terjadi dalam selang waktu *milling* dapat dilihat dari pola difraksi pada Gambar 10.

Berdasarkan pola difraksi hasil pengukuran Ni-Fe terhadap lama *milling*, jelas terlihat adanya pelebaran puncak difraksi yang diikuti oleh hilangnya satu puncak difraksi disekitar sudut $2\theta \approx 65,5^\circ$. Hilangnya puncak difraksi ini sangat mungkin terkait dengan terbentuknya paduan Ni₃Fe, sesuai proses identifikasi menggunakan *data base JCPDS, 1997 by ICDD* [7]. Hasil *fitting* terhadap puncak difraksi hasil *milling* 5 jam dan 30 jam untuk rentang sudut $2\theta = 43,5^\circ - 45,5^\circ$ diperoleh posisi maksimum puncak masing-masing di 44,808 dan 44,396 serta $FWHM(5jam)=0,21229^\circ$; $FWHM(30jam)=0,47396^\circ$. Pergeseran puncak dapat terkait dengan perubahan konstanta kisi kristal sedangkan pelebaran puncak menyangkut pengurangan ukuran *grain*. Berdasarkan data difraksi sinar-X dan persamaan (1) diperoleh ukuran *grain* Ni₃Fe sekitar 26 nm. Penelitian lebih lanjut mengenai sifat magnetik dan perubahan fasa yang terjadi pada bahan Ni-Fe hasil *mechanical alloying* ini sedang berjalan.

KESIMPULAN

High energy milling (HEM), merupakan suatu fasilitas yang cukup memadai untuk memperoleh butiran partikel logam yang sangat halus dalam ukuran mikro meter. Metode *milling* yang menggunakan metode vibrasi frekwensi tinggi, menyebabkan proses penghalusan butiran dalam waktu singkat sehingga efek oksidasi dapat dihindari, sesuai keakurasian sesuai data difraksi sinar-X. Bahan dasar yang digunakan dapat berupa serbuk ataupun serpihan halus. Proses *milling* dapat menimbulkan *stress* mekanik ataupun dislokasi di dalam bahan, hal ini terbukti dengan adanya peningkatan nilai koersivitas magnet intrinsik pada

serbuk Fe secara signifikan akibat beda waktu lama *milling*. Uji coba untuk sistem intermetalik Ni₃Fe, menunjukkan paduan fasa dapat terbentuk dengan baik setelah proses *milling* selama 30 jam tanpa adanya puncak lain yang bersifat oksida logam, sesuai ketepatan alat. Hasil penelitian ini membuka peluang lain dalam studi bahan terutama berkaitan dengan sistem nano kristalin.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kami ucapkan kepada Dr. Azwar Manaf dan Sdr. Mabe dari Pasca Sarjana Universitas Indonesia yang membantu dalam pengambilan data XRF, Sdr. Wisnu Ari Adi, Bambang Sugeng dan Imam Wahyono dalam pengukuran data XRD serta Sdr. Ari Handayani untuk pengambilan data SEM.

DAFTARACUAN

- [1]. SHULL, R.D., View point : Nanocrytalline and nanophase Materials, *Nano Structured Materials*, Pergamon Press Ltd., **2** (1997) 213-216
- [2]. MATTEAZZI, P., BASSET, D.,MIANI, F., AND LECAER, G., Mechanosynthesis of Nanophase Materials, *Nano Structured Materials*, Pergamon Press Ltd., **2** (1997) 217-229
- [3]. 8000 M MIXER/MILL, *Operating Manual*, SPEX CertiPrep, Inc., 203 Norcross Ave, Metuchen, New Jersey.
- [4]. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E., *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons Inc, London, (1962)
- [5]. BAS, J. A., CALERO, J. A.,DOUGAN, M. J., *J. Magn. Magn. Mater.* **254-255** (2003) 391-398
- [6]. CHIN, G. Y., AND WERNICK, J. H., *Soft Magnetic Metallic Materials, Ferromagnetic Materials*, **2**; Ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company, (1980)
- [7]. JCPDS, PDF# 38-0419, by ICDD, (1997)