

STUDI DIFRAKSI SINAR-X PADA PADUAN Mg-Co-Ni YANG DIBUAT DENGAN METODE PEMADUAN MEKANIK (MECHANICAL ALLOYING)

Andon Insani^{1,2}, Hadi Suwarno³, Johny Wahyuadi¹,
Wisnu Ari Adi² dan Eddy S. Siradj¹

¹Teknik Metalurgi dan Material, FT - UI
Kampus Baru UI, Depok

² Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

³ Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir (PTBBN) - BATAN
Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

STUDI DIFRAKSI SINAR-X PADUAN Mg-Co-Ni YANG DIBUAT DENGAN METODE PEMADUAN MEKANIK. Telah dilakukan pembuatan paduan Mg-Co-Ni berskala nano sebagai bahan penyerap hidrogen dengan metode pemaduan mekanik. Paduan dibuat dari serbuk logam magnesium, kobalt dan nikel murni dengan menggunakan SPEX 8000 *High Energy Milling (HEM)*. Vial dan bola yang digunakan terbuat dari bahan SS. Rasio berat bola terhadap sampel (B/S) yang digunakan adalah 1:1. Intensitas puncak-puncak difraksi dan fraksi volume dari Mg berkurang dengan bertambahnya waktu milling, yang disebabkan terbentuknya fasa amorf MgO, MgNi₂ dan Mg. Perubahan fraksi volume yang cukup signifikan terjadi pada Mg dari 62,52 % pada 0 jam menjadi 23,91 % pada 40 jam, sedangkan Co dan Ni berubah berturut-turut dari 7,63 % ke 8,61 % dan dari 25,23 % ke 31,24 %. Kecuali Mg, parameter kisi Co dan Ni relatif stabil. Sedangkan ukuran kristal berkurang dengan bertambahnya waktu *milling*, yaitu Mg dari 29,7 nm pada 0 jam menjadi 6 nm pada 40 jam, Co dari 11 nm menjadi 9,8 nm dan Ni dari 24,5 nm menjadi 22,8 nm. Tetapi paduan Mg₃CoNi₂ yang diinginkan belum terbentuk yang kemungkinan disebabkan oleh rendahnya energi tumbukan.

Kata kunci : Pemaduan mekanik, nanokristalin, paduan Mg-Co-Ni

ABSTRACT

X-RAY DIFFRACTION STUDY ON MECHANICAL ALLOYED Mg-Co-Ni ALLOY. Nano-scale Mg-Co-Ni alloys have been synthesized from Mg, Co and Ni pure metal powder by using SPEX 8000 High Energy Milling with its vial and ball made of stainless steel. A weight ratio of ball to sample was set at 1:1. The diffraction intensities and volume fraction of Mg decreased with increasing milling time due to the formation of MgO, MgNi₂ phases and amorphous phase of Mg. A significant change of volume fraction was observed in Mg, where it changed from 62.52 % at 0 h to 23.91 % at 40 h. While Co and Ni increased from 7.63 % to 8.61 % and from 25.23 % to 31.24 % respectively. Except Mg, lattice parameter of Co and Mg were relatively stable. Crystallite size of Mg decreased with increasing milling time, i.e. from 29.7 nm at 0 h to 6 nm at 40 h. While changed in Co is from 11 nm to 9.8 nm and Ni changed from 24.5 nm to 22.8 nm. However, the expected phase of Mg₃CoNi₂ has not been formed yet due to the fact that collision energy produced was insufficient to form the phase.

Key words : Mechanical alloying, nanocrystalline, Mg-Co-Ni alloys

PENDAHULUAN

Penemuan teknologi *fuel cell* (sel tunam) merupakan salah satu pemecahan masalah energi dewasa ini. *Fuel cell* adalah perangkat elektrokimia yang mengkonversi bahan bakar langsung menjadi energi listrik secara berkesinambungan selama masih ada pasokan bahan bakar. Bahan bakar yang dapat digunakan pada teknologi *fuel cell* adalah hidrogen, metanol, gas alam dan bahan bakar cair. Kecuali gas hidrogen bahan bakar lain harus melalui serangkaian proses perubahan

(*reforming*) terlebih dahulu untuk bisa digunakan pada teknologi ini [1].

Hidrogen sebagai bahan bakar memiliki banyak kelebihan, diantaranya adalah ringan, tersedia melimpah di alam, ramah lingkungan dan dapat diperbaharui. Tetapi karena sifat hidrogen yang mudah terbakar dan meledak maka masalah penyimpanannya menjadi persoalan tersendiri. Beberapa alternatif penyimpanan yang sudah dilakukan diantaranya adalah dengan mengkompres di

dalam tabung, (*compressed hydrogen gas / CHG*), hidrida logam (*metal hydride*), hidrogen cair dalam tangki, karbon penyerap hidrogen, dan di dalam ammonia.

Cara penyimpanan berupa hidrida logam sesuai untuk transportasi karena memiliki banyak kelebihan, yaitu paling ringkas karena padat, paling aman, tingkat kemurnian yang tinggi, kandungan oksigen yang rendah dan mudah dipindahkan. Walaupun begitu cara penyimpanan berupa hidrida logam ini masih menyisakan persoalan yaitu harga, berat, *volume*, efisiensi, ketahanan, dan waktu reaksi hidrogenasi-dehidrogenasi.

Logam magnesium merupakan logam yang memiliki kapasitas penyerapan hidrogen yang cukup besar. Logam magnesium murni mampu menyerap gas hidrogen sebesar 7,6 wt %, tetapi memiliki kelemahan yaitu waktu penyerapan dan pelepasan hidrogen yang lambat serta kuatnya ikatan antara magnesium dan hidrogen [1]. Untuk melepaskan ikatan ini diperlukan suhu yang cukup tinggi yaitu 350 °C [2]. Oleh karena itu berbagai cara perbaikan sifat-sifat magnesium dilakukan. Penambahan unsur 3d pada magnesium mampu meningkatkan terbentuknya MgH_2 . Dan diantara unsur 3d tersebut kobalt memiliki kemampuan tertinggi [3].

Cara lain adalah dengan membuat paduan, dan yang paling populer adalah paduan berbasis Mg-Ni [3-8]. Efek paduan Mg-Ni berskala nano terhadap absorpsi dan desorpsi hidrogen di dalam paduan [10]. Atom-atom hidrogen menjadi mudah lebur dan bergerak di batas butir dibandingkan di dalam butir [7,8]. Hal ini disebabkan karena paduan yang berskala nano partikel memiliki luas permukaan yang lebih besar sehingga kapasitas penyerapan dan kinetiknya lebih baik dibandingkan dengan paduan berukuran besar dan amorf [11-13].

Diantara paduan berbasis Mg-Ni yang menarik adalah paduan yang memiliki formulasi A_3BC_2 dimana A adalah Mg, C adalah Ni, sedangkan B adalah campuran logam transisi Ti dan Mn. Paduan ini memiliki kinetika desorpsi yang baik karena panjang ikatan Mg-Ni 0,2921 nm lebih panjang dari Mg_2Ni (0,2642 nm dan 0,2682 nm) sehingga hidrogen menjadi lebih mudah melakukan penetrasi ke dalam bahan [14]. Paduan lain yang memiliki formulasi sama yaitu Mg_3AlNi_2 yang disintesis dengan metode difusi juga menunjukkan dinamika desorpsi yang baik tetapi kapasitas absorpsinya kurang baik [15].

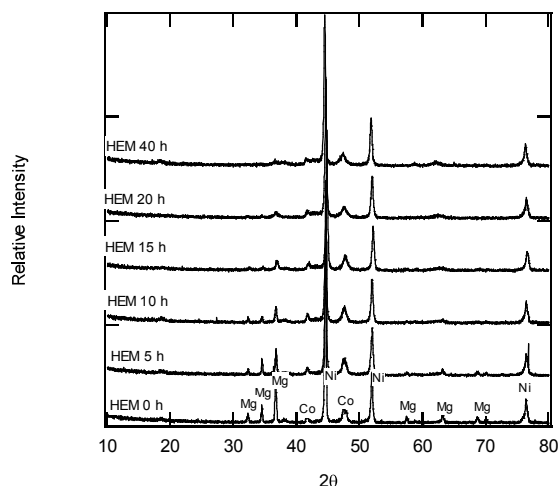
Penelitian ini merupakan studi awal dari pembuatan paduan Mg_3CoNi_2 dengan metode pemaduan mekanik. Sehingga informasi tentang fasa-fasa yang ada selama proses pembuatan merupakan informasi yang penting. Diharapkan pula dengan metode ini diperoleh paduan nanokristalin sehingga mampu menyerap hidrogen lebih banyak.

METODE PERCOBAAN

Paduan Mg-Co-Ni dibuat dari serbuk magnesium (Aremco, 99.8%, -270 mesh), serbuk nikel (Merck, 99.5%, < 10 μm) dan serbuk kobalt (MHO, 99.88 %, -400 mesh). Bahan ditimbang dengan perbandingan stoikiometri sehingga membentuk Mg_3CoNi_2 kemudian *dimilling* dalam atmosfer argon dengan menggunakan *SPEX 8000 High Energy Milling (HEM)*. *Vial* dan bola yang digunakan terbuat dari *stainless steel*. Diameter bola 12 mm. Jumlah bola yang digunakan adalah dengan rasio berat bola dan sampel (B/S) 1:1. Persiapan dan pengadukan sampel dilakukan dalam *glove box* dalam atmosfer argon untuk menghindari terjadinya oksidasi. Untuk mengidentifikasi struktur yang terbentuk dilakukan karakterisasi dengan XRD Philips 1710 dan sebagai sumber target adalah $CuK\alpha_1$, sedangkan analisis data dilakukan dengan menggunakan program *MAUD (Material Analysis Using Diffraction)* versi Februari 2006.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pola difraksi paduan Mg-Co-Ni yang dibuat dengan metode *mechanical alloying* diperlihatkan pada Gambar 1. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa dengan bertambahnya waktu *milling* intensitas puncak-puncak magnesium semakin berkurang sedangkan puncak-puncak kobalt dan nikel tidak mengalami banyak perubahan.



Gambar 1. Pola difraksi Mg-Co-Ni dari berbagai waktu *milling*.

Hal ini disebabkan oleh sifat dasar dari masing-masing unsur, dimana nikel dan kobalt memiliki *modulus Young* yang besar yaitu berturut-turut $211 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ dan $207 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$, sedangkan magnesium sebesar $64,5 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$ sehingga magnesium relatif lebih getas dibandingkan dengan kobalt dan nikel [16]. Dengan sifat getasnya ini, partikel-partikel magnesium menjadi mudah terpecah-pecah menjadi partikel-partikel yang lebih kecil.

Studi Difraksi Sinar-X pada Paduan Mg-Co-Ni yang Dibuat dengan Metode Pemaduan Mekanik (Mechanical Alloying) (Andon Insani)

Dari data difraksi sinar-X hasil analisis dengan program MAUD dapat diperoleh informasi tentang fasa-fasa yang terbentuk, parameter kisi masing-masing fasa dan fraksi volume. Gambar 2 menunjukkan hasil *refinement* setelah waktu *milling* 40 jam dengan menggunakan program MAUD.

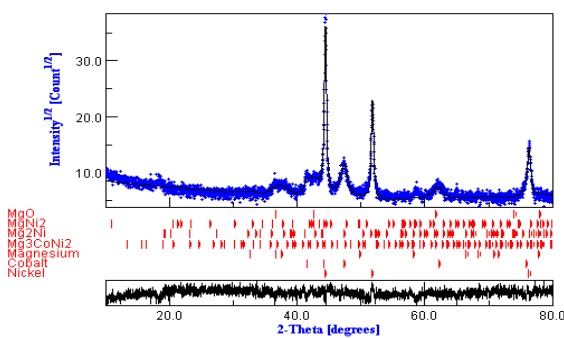
Data kualitas *refinement* dari berbagai waktu *milling* diperlihatkan pada Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Data kualitas *refinement* pola difraksi Mg-Co-Ni terhadap waktu *milling*.

Waktu Milling (jam)	S	Rw (%)
0	1,3847	19,1431
5	1,3522	17,8825
10	1,3062	17,6985
15	1,1994	16,3794
20	1,2215	16,4573
40	1,3351	17,4698

S: kualitas fitting, Rw: bobot reliabilitas

Dari analisis fasa pola difraksi pada Gambar 1 dapat diketahui bahwa selain fasa Mg, Co dan Ni terdapat fasa $MgNi_2$ dan MgO. Fasa $MgNi_2$ merupakan fasa antara yang akan berkurang dengan bertambahnya waktu *milling* [17]. Dalam penelitian ini fasa $MgNi_2$ terbentuk sebesar 3,07 % fraksi volume pada waktu *milling* 0 jam (15 menit) menjadi 1,36 % fraksi volume pada 40 jam. Sedangkan MgO terbentuk sebesar 1,39 % fraksi volume pada waktu *milling* 0 jam dan sebesar 35,15 % fraksi volume pada 40 jam. Hal ini disebabkan logam magnesium merupakan unsur yang mudah teroksidasi.

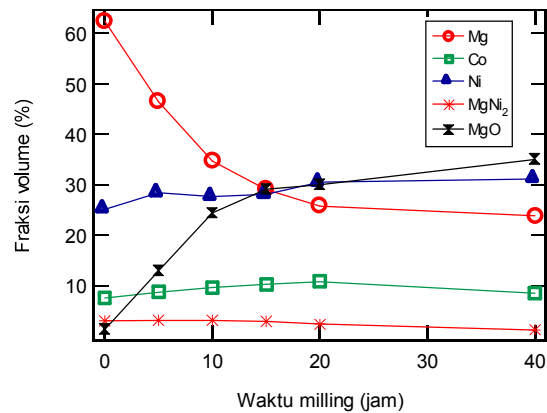


Gambar 2. Hasil *refinement* pola difraksi Mg-Co-Ni setelah *dimilling* 40 jam.

Walaupun pada waktu proses *milling* dilakukan dalam atmosfer argon tetapi ketika pengamatan dengan XRD dilakukan dalam atmosfer udara sehingga dimungkinkan oksigen mengoksidasi magnesium. Dengan bertambahnya waktu *milling* semakin banyak oksida yang terbentuk karena ukuran butir semakin kecil yang berarti luas permukaan semakin besar.

Hasil perubahan fraksi volume fasa-fasa diperlihatkan pada Gambar 3. Perubahan fraksi volume yang cukup signifikan terjadi pada magnesium dari 62,52 % pada 0 jam menjadi 23,91 % pada 40 jam,

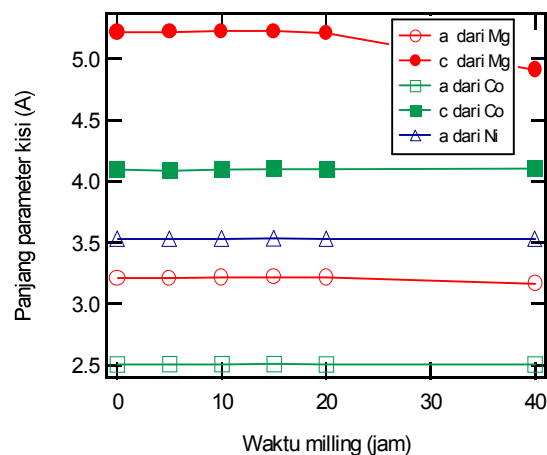
sedangkan kobalt dan nikel fraksi volumenya bertambah, berturut-turut dari 7,63 % ke 8,61 % dan dari 25,23 % ke 31,24 %.



Gambar 3. Perubahan fraksi volume terhadap waktu *milling*.

Sedangkan fasa Mg_3CoNi_2 yang diinginkan dan fasa Mg_2Ni yang merupakan fasa stabil masing-masing terbentuk kurang dari 1 % fraksi volume sehingga dapat dikatakan belum terbentuk. Hal ini kemungkinan dikarenakan energi tumbukan yang dihasilkan bola dan *vial* belum cukup untuk membentuk paduan tersebut sehingga perlu ditambahkan waktu *milling*nya atau rasio berat bola terhadap sampel [18].

Perubahan parameter kisi diperlihatkan pada Gambar 4. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa parameter kisi hanya sedikit mengalami perubahan.



Gambar 4. Perubahan parameter kisi terhadap waktu *milling*

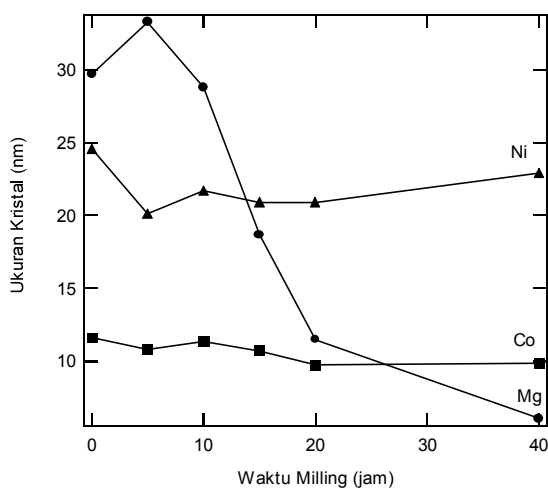
Pada waktu *milling* 0 jam parameter kisi magnesium a = 3,2135(8) nm dan c = 5,2161(2) nm setelah *dimilling* selama 40 jam menjadi a = 3,1655(9) nm dan c = 4,9099(2) nm, kobalt dari a = 2,5085(7) nm dan c = 4,0935(2) nm menjadi a = 2,5085(6) dan c = 4,1024(2) nm serta nikel dari 3,5298(8) nm menjadi 3,5289(8) nm. Perubahan parameter kisi dari magnesium pada waktu *milling* 40 jam disebabkan penghitungan yang kurang sempurna karena puncak-puncak

difraksinya tidak tampak dengan jelas. Kestabilan parameter kisi ini memperjelas kesimpulan di atas bahwa *milling* dengan rasio berat bola terhadap sampel 1:1 belum mampu membentuk paduan baru.

Adapun secara mikro perubahan yang terjadi pada proses pembuatan paduan Mg-Co-Ni adalah adanya perubahan ukuran kristal. Dengan menggunakan persamaan *Scherrer* (persamaan 1) berikut, ukuran kristal sampel dapat dihitung.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \dots\dots\dots (1)$$

dimana D adalah ukuran kristal, K konstanta yang proporsional unit sel, yaitu sebesar 0,9, λ adalah panjang gelombang sinar-X yang digunakan, β adalah *FWHM* puncak dalam radian dan θ adalah sudut difraksi pada puncak tersebut.



Gambar 5. Ukuran kristal masing-masing unsur terhadap waktu *milling*.

Hasil perhitungan ukuran kristal masing-masing unsur dengan menggunakan metode *Scherrer* diperlihatkan pada Gambar 4. Perhitungan dilakukan pada Mg (101), Ni (200) dan Co(101). Pada nikel penghitungan ukuran kristal tidak dilakukan pada puncak tertinggi yaitu bidang (111), karena pada sudut tersebut terdapat juga puncak kobalt bidang (002). Magnesium mengalami pengurangan ukuran kristal yang cukup signifikan dari 29 nm pada waktu *milling* 0 jam menjadi 6 nm pada 40 jam. Sedangkan kobalt dan nikel hanya mengalami perubahan kecil, yaitu dari 11 nm menjadi 9,8 nm dan nikel dari 24,5 nm menjadi 22,8 nm. Hal ini memperkuat kesimpulan di atas bahwa magnesium lebih getas dibandingkan dengan nikel dan kobalt.

KESIMPULAN

1. Intensitas puncak-puncak difraksi dan fraksi volume dari magnesium berkurang dengan bertambahnya waktu *milling*, yang disebabkan terbentuknya fasa MgO, MgNi₂ dan fasa amorf magnesium. Tetapi

puncak-puncak kobalt dan nikel tidak banyak mengalami perubahan karena lebih ulet dibanding magnesium.

2. Pada waktu *milling* 40 jam paduan Mg₃CoNi₂ dan Mg₂Ni baru terbentuk kurang dari 1 % fraksi volume disebabkan tenaga tumbukan yang dihasilkan dari bola-bola SS belum cukup, oleh karena itu perlu ditambahkan jumlah rasio berat bola terhadap sampel atau waktu *milling*
3. Kestabilan parameter kisi dari fasa magnesium, kobalt dan nikel memperkuat kesimpulan bahwa ratio berat bola terhadap sampel 1:1 masih kurang untuk pembentukan paduan.
4. Ukuran kristal magnesium berkurang dari 29 nm menjadi 6 nm setelah di-*milling* selama 40 jam sedangkan kobalt dan nikel berturut-turut menjadi 9,8 nm dan 24,5 nm karena Mg lebih getas dibandingkan dengan Co dan Ni.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih yang sebesar-besarnya kepada KNRT yang telah membiayai penelitian ini dan PTBIN-BATAN yang telah memfasilitasi penelitian.

DAFTARACUAN

- [1]. GUNTER R. SIMADER, http://www.eva.ac.at/publ/pdf/fuelcell_hydro1, April 2002.
- [2]. R. GRIESEN and T. RIESTER, in "Hydrogen in Intermetallic Compounds I", ed. By L. Schlapbach, Topics Appl.Phys., Vol 63, (Springer, Berlin, (1988) 219.
- [3]. J.L BOBET, E.AKIBA, B.DARRIEL, *J. Hydrogen Energy*, **26** (2001) 493-501
- [4]. K.IKEDA, S.ORIMO, A.ZUTTEL, L.SCHLAPBACH, *J. Alloys and Compounds*, **280** (1998)279-283.
- [5]. TONY SPASSOV, UWE KOTSER, *J. Alloys and Compounds*, **279** (1998) 279-286
- [6]. S.BOULARICHA, J.PDODELET, D.GUAY, J.HUOT, S.BOILY, R.SCHULZ, *J. Alloys and Compounds*, **307** (2001) 226-233
- [7]. LIQUAN LI, I. SAITO, K. SAITO, T. AKIYAMA, *J. Alloys and Compounds*, **345** (2002) 189-195
- [8]. Z. DEHOICHE, T.KLASSEN, W.ODERICH, *J. Alloys and Compounds*, **347** (2002) 319-323S
- [9]. S. ORIMO, K. IKEDA, H. FUJII, Y. FUJIKAWA, Y. GITANO, K. YAMAMOTO, *Acta Materials*, **45** (6)(1997)2271-2278
- [10]. S. ORIMO and H. FUJII, *Intermetallics*, **6** (1998) 185-192
- [11]. A. ZALUSKA, L.ZALUSKI, J.O STROMOLSEN, *J. Alloys and Compounds*, **288** (1999) 217-225
- [12]. TONY SPASSOV, P. SOLSONA, S.BLIZNAKOV, S.SURINACH, M.D. BARO, *J. Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 639-643

- [13]. M.JURCZYK, *Bulletin of the polish academy of sciences*, **52** (1) 2004
- [14]. HUANG-TANG YUAN, RUI CO, LIAN-BANG WANG, *J. Alloys and Compounds*, **322** (2001) 246-248
- [15]. L.B.WANG, J.B.WANG, H.T. YUAN, Y.J.WANG, Q.D.LI, *J. Alloys and Compounds*, **385** (2004) 304-308
- [16]. KUBOU, *Bukkagaku Jitten (Japenese)*, Iwanami Shoten Publisher, 4th edition, 1995
- [17]. G. LIANG, R. SCHULZ, *J. Alloys and Compounds*, 356-357 (2003) 612-616
- [18]. T. SPASSOV, P.SOLSONA, S.SURINACH, M.D.BARO, *J. Alloys and Compounds*, **349** (2003) 242-254