Akreditasi LIPI Nomor : 536/D/2007
Tanggal 26 Juni 2007

PENGARUH KOMPOSISI, SUHU DAN ALAT *MILLING* PADA FENOMENA PEMBENTUKAN *NANOTUBE* SISTEM Bi-Mn-O DENGAN *MECHANICAL ALLOYING*

Wahyu Bambang W., Suryadi, Widhya B., Wahyu F., M. I. Amal, Alfian N., Agus S. W. dan Nurul T. R.
Pusat Penelitian Fisika (P2F)-LIPI
Kompleks Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

PENGARUH KOMPOSISI, SUHU DAN ALAT MILLING PADA FENOMENA PEMBENTUKAN *NANOTUBE* SISTEM Bi-Mn-O DENGAN *MECHANICAL ALLOYING.* Studi tentang pengaruh komposisi, suhu, dan alat *milling* pada pembentukan *nanotube Bismuth Oxide* sistem Bi-Mn dengan *Mechanical Alloying (MA)* telah dilakukan. Bubuk Bi dan Mn dengan komposisi Bi-20 %at Mn dan Bi-50 %at Mn diproses dengan metode *Mechanical Alloying* menggunakan *Planetary Ball Mill* dan *High Energy Milling (HEM)* untuk menghasilkan bubuk paduan Bi-Mn berorde nanometer. Suhu pada proses divariasikan untuk melihat pengaruh suhu pada proses pembentukan paduan dengan variasi suhu kamar (± 25 ^{o}C), suhu 0 ^{o}C, dan suhu di bawah 0 ^{o}C (-50 ^{o}C). Bubuk yang telah diproses dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction (XRD), Energized Scanning Electron Microscopy (ESEM)* dan *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)*. Hasil analisis struktur memperlihatkan penurunan dan pelebaran spektrum difraksi yang menandakan proses penghalusan butiran. Hasil analisis strukturmikro memperlihatkan munculnya fenomena *nanotube* yang dikonfirmasi sebagai *bismuth oxide* oleh analisis *EDS*. Dari hasil analisis strukturmikro, terlihat pengaruh yang kuat dari komposisi campuran bubuk, suhu proses dan alat *milling* yang digunakan terhadap fenomena pemunculan *nanotube*.

Kata kunci : *Nanotube*, Bi Mn *system*, *Mechanical Alloying*

ABSTRACT

THE EFFECT OF COMPOSITION, TEMPERATURE AND MILLING DEVICE ON THE FORMATION PHENOMENON OF Bi Mn O NANOTUBE SYSTEM WITH MECHANICAL ALLOYING. Study on the effect of composition, temperature and miling device on the formation of Bismuth Oxide system of Bi Mn with Mechanical Alloying (MA) have been done. Bi and Mn powder with composition of Bi 20 %at Mn and Bi 50 %at Mn was processed with Mechanical Alloying method using Planetary Ball Mill and High Energy Milling (HEM) to produce Bi Mn powder alloy with nanometer order. The temperature of the process was varied to study the effect temperature on the formation process of alloy with variation of room temperature (± 25 ^{o}C), temperature of 0 ^{o}C, and temperature bellow 0 ^{o}C (-50 ^{o}C). Processed powder was characterized by using X-Ray Diffraction (XRD), Energized Scanning Electron Microscopy (ESEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The result from structure analysis showed the decreation and widening of difraction spectrum showing the process of grain smoothing. The result from microstructure analysis showed the occuring of nanotube phenomenon confirmed as bismuth oxide by EDS analysis. This analysis showed significant effect of mixture powder composition, process temperature, and used milling device to the phenomenon of nanotube formation.

Key words : Nanotube, Bi Mn system, Mechanical Alloying

PENDAHULUAN

Keunikan yang dimiliki material berstruktur nano memungkinkan adanya perbedaan karakteristik dengan material pada orde mikro. Peningkatan kekuatan dan kekerasan pada material nanokristalin yang telah dikonsolidasi menjadi bentuk *bulk material* dibandingkan dengan *bulk material* konvensional yang memiliki butiran berukuran besar telah dilaporkan pada beberapa penelitian terdahulu [1-3]. Berbeda dengan material dalam bentuk *bulk material* dan pada orde mikro, pada orde nano suatu material memiliki energi permukaan yang besar dan sangat berpengaruh pada kesetimbangan termal. Kondisi ini akan memunculkan fenomena baru

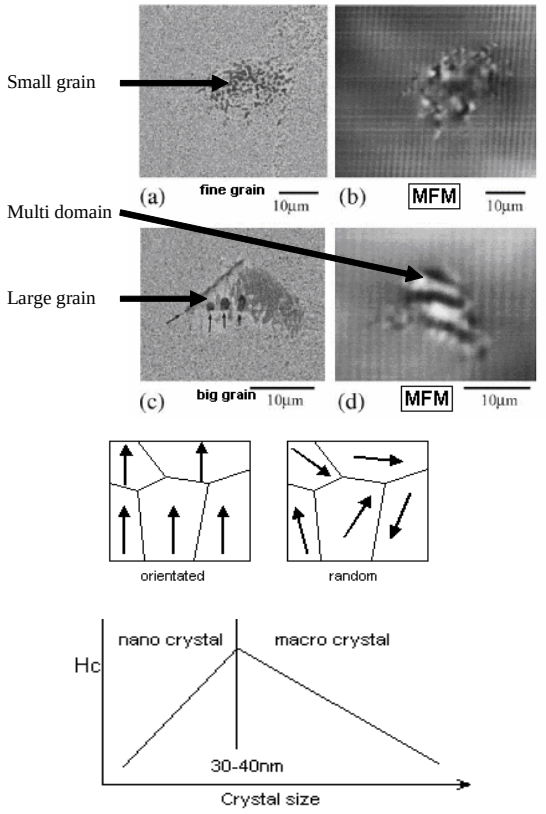
Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 237 - 241
ISSN : 1411-1098

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

Material berbasis paduan Bi-Mn telah banyak diketahui sebagai material yang memiliki sifat kemagnetan yang baik. Bi-Mn memiliki efek rotasi *Kerr* yang tinggi pada butiran Bi-Mn yang bersifat feromagnetik (*LTP*). Bahkan dengan pemberian medan magnetik yang tinggi selama pembentukan fasa *peritectic* paduan Bi 6% Mn, butirannya dapat terpecah menjadi butiran-butiran dengan ukuran yang lebih kecil akibat interaksi gaya yang dialaminya [7]. Karenanya, material ini merupakan kandidat yang tepat untuk diaplikasikan sebagai material *magneto optik* [8].

Dalam aplikasinya, butiran Bi-Mn yang besar dapat menjadi sumber permasalahan yang cukup serius. Sebagai contoh, dalam aplikasi pembacaan sinyal butiran Bi-Mn yang besar sangat dihindari karena dapat menimbulkan *noise* [9]. Karena itu, penghalusan ukuran kristal Bi-Mn hingga ke struktur berskala nano merupakan kebutuhan yang harus dicapai. Selain itu,



Gambar 1. Hasil foto *MFM* paduan Bi-Mn dan ukuran kritis kristal yang menghasilkan Hc maksimum

Penyebaran kristal Bi-Mn yang merata dalam suatu matriks Bi juga dibutuhkan untuk mendapatkan orientasi kristal yang lebih baik [10]. Dari penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa ada suatu ukuran kristal kritis tertentu dimana nilai Hc yang dihasilkan maksimum sehingga mudah untuk diorientasikan [1]. Gambar 1 menunjukkan ukuran kritis suatu kristal yang dibutuhkan untuk menhasilkan Hc maksimum.

Pada penelitian ini, proses sintesis nanopartikel Bi-Mn dengan menggunakan *Mechanical Alloying* akan dibahas. Secara khusus akan dibahas pula fenomena pemunculan *nanotube Bismuth Oxide* dalam sistem Bi-Mn serta pengaruh komposisi, suhu, dan alat *milling* yang mempengaruhi pemunculannya. Selama ini pembentukan *nanotube* dilakukan dengan menggunakan sintesis kimia. Pembentukan *nanotube* dengan metode mekanik selama ini belum banyak dikenal dan dipelajari. Untuk itu, proses pembentukan *nanotube* secara mekanik beserta parameter yang mempengaruhinya akan diungkap.

METODE PERCOBAAN

Lempengan Bi berbentuk menyerupai jarum dan bubuk Mangan produksi Merck. Co. Ltd dengan kemurnian 99.5% digunakan sebagai bahan percobaan. Lempengan Bi berbentuk jarum mula-mula di hancurkan menggunakan *blast mill (disk mill)* merek Siebtechnik hingga mencapai ukuran beberapa mikron selama 5 menit, dengan selang 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.

Untuk melihat pengaruh penggunaan alat *milling*, bubuk Bi yang dihasilkan tersebut kemudian di campur dengan bubuk Mn dengan komposisi Bi-20%atMn dan Bi-50%atMn untuk kemudian di*milling* dalam *vial* beratmosfer argon menggunakan *Planetary Ball Mill 4A* dan *High Energy Milling* buatan Pusat Penelitian Fisika LIPI. Bola-bola baja khrom berukuran 5 mm dengan perbandingan *ball to powder ratio* 8:1 digunakan sebagai media *grinding*.

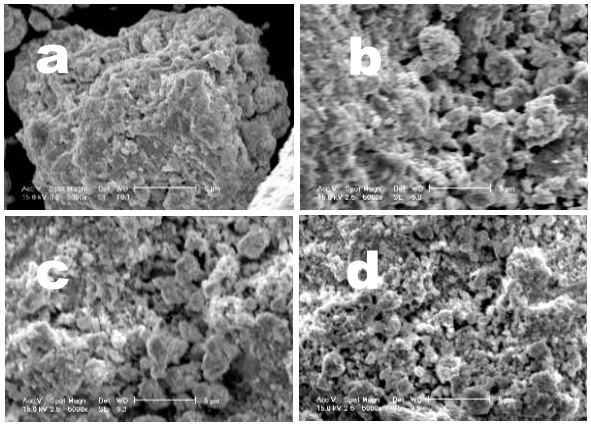
Untuk melihat pengaruh suhu pada pembentukan *nanotube*, digunakan *chamber* yang memiliki ruang antara *vial* dan dinding luar. Ruangan tersebut diisi dengan cairan yang telah diketahui titik bekunya yang kemudian dibekukan menggunakan nitrogen cair. Suhu dalam ruang pendingin dijaga konstan dengan mengalirkan nitrogen cair dalam selang waktu tertentu untuk menjaga cairan pendingin tetap dalam keadaan beku. Sampel yang telah dikondisikan dalam ruangan pendingin kemudian diputar dengan kecepatan 100 *rpm*. Kondisi *milling* divariasikan dengan variasi suhu normal tanpa pendinginan (udara biasa), 0 ^{o}C (air beku) dan -50 ^{o}C.

Sampel hasil *milling* dikarakterisasi menggunakan *XRD* tipe Digital Rigaku Geigerflex dengan panjang gelombang Cu-kα = 1,5406. Strukturmikro dari sampel diamati menggunakan *ESEM* dan *EDS* tipe XL30CP- Philips.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Perbandingan Strukturmikro Hasil *Milling* Komposisi pada Suhu Ruang (PBM4A)

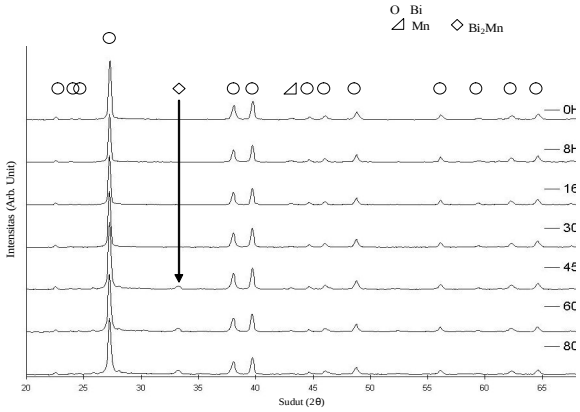
Gambar 2 menunjukkan hasil *SEM* partikel campuran bubuk Bi 20 %atMn yang di *Mechanical Alloying* menggunakan PBM4A pada suhu kamar dalam interval waktu tertentu. Sebelumnya, partikel bubuk berbentuk gumpalan-gumpalan dengan distribusi ukuran berkisar 3 μm hingga 20 μm. Setelah 30 jam *MA*, partikel mengalami penghancuran terus menerus seiring dengan penambahan waktu *MA*, meskipun tidak terlalu signifikan. Setelah *milling* selama 80 jam, campuran bubuk telah memiliki ukuran yang lebih homogen, namun penggumpalannya tidak banyak berkurang dengan ukuran agregat kurang lebih 1 μm hingga 3 μm.



Gambar 2. Evolusi strukturmikro Bi 20%at Mn yang di *Mechanical Alloying* menggunakan PBM4A pada suhu kamar, a. 0 jam b. 30 jam c. 60 jam d. 80 jam

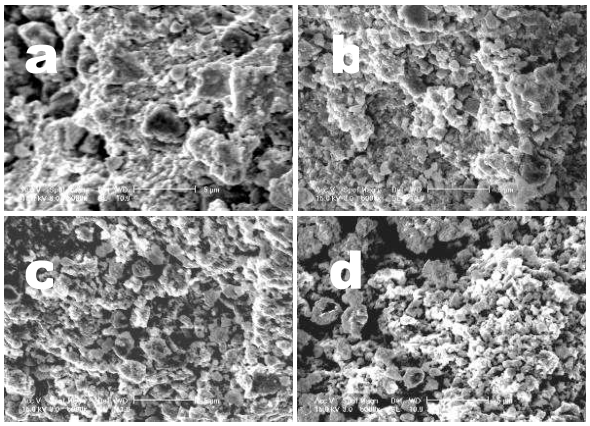
Seperti telah diketahui, Bi memiliki keuletan *(ductility)* yang tinggi pada suhu kamar. Keuletan yang tinggi ini menyebabkan Bi lebih sulit untuk dihancurkan pada suhu kamar dengan kecepatan *MA* sistem yang hanya 100 *rpm*. Energi penghancuran yang berasal dari tumbukan bola pada akhirnya tidak mampu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

Gambar 3 memperlihatkan dengan lebih jelas bahwa proses yang terjadi adalah penumpukan butiran dan penggumpalan akibat deformasi plastis yang terjadi. Dari gambar tersebut terlihat bahwa penurunan intensitas puncak atau pelebaran spektrum puncak tidak terlalu signifikan.



Gambar 3. *XRD* hasil *MA* Bi 20%at Mn untuk proses *milling* pada suhu ruang.

Dari Gambar 3 juga terlihat adanya pemunculan fasa metastabil Bi_2Mn. Pemunculan fasa tersebut menunjukkan adanya reaksi hingga ke level atomik yang terjadi selama proses *MA*, meskipun tidak terlihat adanya penurunan intensitas yang signifikan pada puncak-puncak Bi dan Mn. Kondisi yang sedikit berbeda terjadi pada hasil *milling* Bi 50 %at Mn. Gambar 4 dan Gambar 5 memperlihatkan evolusi strukturmikro dan pola difraksi sinar-X campuran ini.



Gambar 4. Evolusi strukturmikro Bi 50%at Mn yang di *Mechanical Alloying* menggunakan PBM4A pada suhu kamar, a. 0 jam b. 30 jam c. 60 jam d. 80 jam.

Pada Gambar 4 terlihat bahwa strukturmikro dari campuran tersebut mengalami penggumpalan seperti pada campuran sebelumnya namun dengan tingkat yang lebih rendah. Semakin lama waktu *milling*, gumpalan-gumpalan yang terlihat berukuran besar pada awal proses terlihat mengecil di akhir proses. Hal ini kemungkinan disebabkan berkurangnya komposisi Bi yang memiliki keuletan yang tinggi, sehingga menyebabkan gumpalan tersebut mudah pecah. Namun meskipun tingkat penggumpalannya berkurang, proses penghalusan butiran juga tidak terlalu signifikan terjadi.

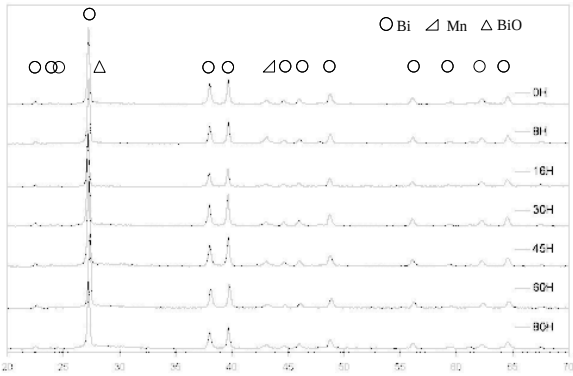
Gambar 5 memperlihatkan tidak adanya pengurangan intensitas puncak ataupun pelebaran

Edisi Khusus Oktober 2007, hal : 237 - 241
ISSN : 1411-1098

spektrum. Selain itu, tidak nampak pula munculnya fasa metastabil seperti yang terlihat pada pola difraksi sinar-X campuran Bi 20 %at Mn.

Perbandingan Strukturmikro Terhadap Suhu

Gambar 6 memperlihatkan perbandingan strukturmikro kompoisi Bi 20 %at Mn untuk setiap suhu *milling* yang berbeda-beda. Untuk *milling* pada suhu ruang selama 8 jam (Gambar 6a), bubuk terlihat masih cukup banyak menggumpal. Hal ini merupakan suatu yang biasa terjadi karena memang energi penghancuran yang diterima oleh partikel belum terlalu besar. Namun yang menarik adalah pengecilan ukuran partikel untuk waktu *milling* yang sama dengan menggunakan media pendingin berupa air beku (Gambar 6b dan Gambar 6d). Untuk waktu *milling* yang relatif sama (8,5 jam), butiran terlihat menjadi jauh lebih halus dengan penampakan partikel berbentuk batang.

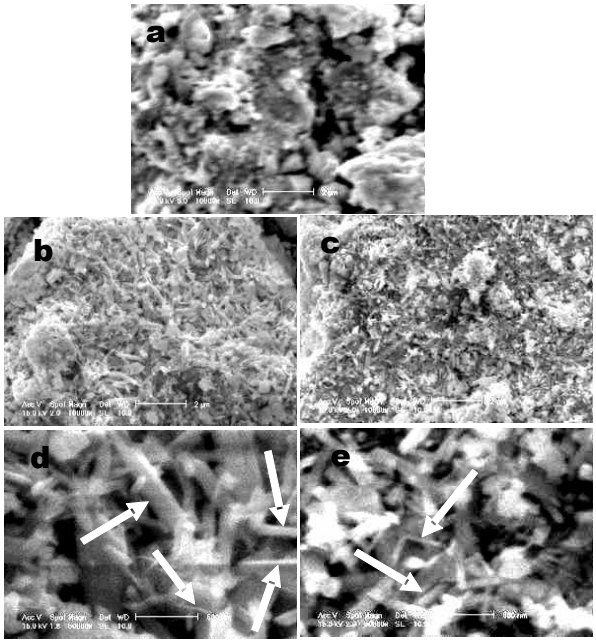


Gambar 5. *XRD* hasil *MA* Bi 50 %at Mn untuk proses *milling* pada suhu ruang

Bila diperhatikan lebih seksama dengan perbesaran 50.000 kali (Gambar 6d), terlihat adanya bentuk geometri partikel yang menyerupai batang yang bergerombol dalam jumlah yang cukup banyak dan mirip dengan *nanotube*. Bila dibandingkan dengan skala yang tertera, diperkirakan batang tersebut berdiameter sekitar 50 nm hingga 100 nm dengan panjang yang bervariasi sekitar 0,5 μm hingga 1μm. Kondisi ini kemungkinan terjadi karena adanya pengaruh penurunan suhu sehingga geometri batang tersebut terbentuk.

Untuk *milling* dengan media pendingin etanol 50% vol beku (suhu sekitar-50 ^{o}C), terlihat bahwa geometri batang seperti yang tampak pada Gambar 6b tidak terlalu banyak muncul (Gambar 6c). Dengan melihat secara seksama menggunakan perbesaran 50.000 kali (Gambar 6e), terlihat bahwa geometri batang yang tampak tidak terlalu banyak, namun ukurannya relatif lebih seragam dan lebih kecil dibandingkan dengan ukuran geometri batang yang tampak pada Gambar 6d.

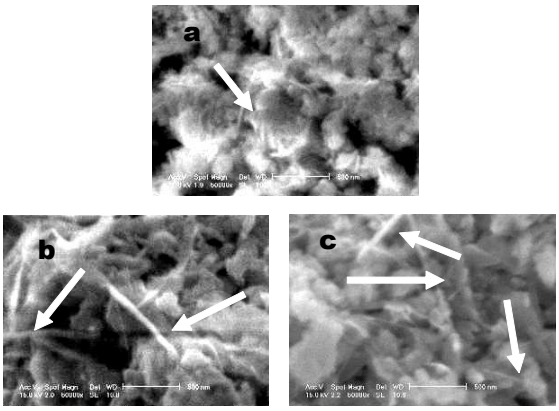
Bila dibandingkan, sampel yang di*milling* menggunakan PBM4A pada suhu kamar tidak memunculkan fenomena terbentuknya *nanotube* seperti yang terjadi pada *milling* dengan suhu yang lebih rendah. Hal ini kemungkinan terjadi karena impuritas oksida yang ada pada gas argon yang digunakan yang bereaksi dengan sampel.



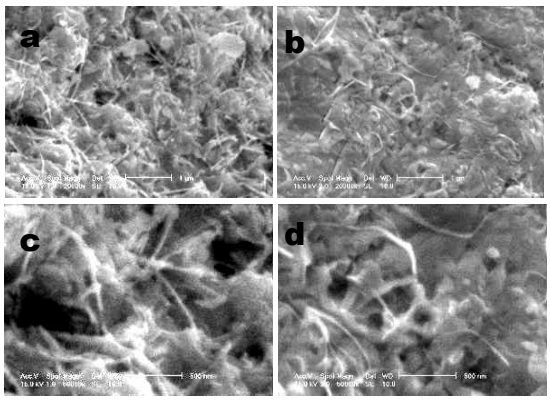
Gambar 6. Perbandingan mikrostruktur campuran Bi 20 %at Mn untuk setiap suhu *milling* menggunakan PBM4A: a. suhu ruang, 8h b. suhu 0^{o}C (air beku) perbesaran 10000 x, 8.5h c. suhu -50^{o}C (etanol 50%vol beku) perbesaran 10000 x, 8.5h d. suhu 0^{o}C (air beku) perbesaran 50000 x, 8.5h e. suhu -50^{o}C (etanol 50%vol beku) perbesaran 50000 x, 8.5h.

Sampel yang di*milling* pada suhu rendah mengalami reaksi dengan oksida karena impuritas oksida yang ada pada gas argon mengalami kondensasi akibat mengalami pendinginan dan peningkatan tekanan yang dihasilkan oleh proses *milling*. Konfigurasi *on-off* pada operasi *milling* selama interval waktu tertentu memungkinkan oksida yang berbentuk gas tersebut terkondensasi dan akhirnya bereaksi saat operasi *milling* memasuki masa *on*. Kondisi ini tidak terjadi untuk *milling* pada suhu kamar.

Gambar 8 menunjukkan perbandingan strukturmikro kedua komposisi yang di*milling* pada suhu ruang menggunakan *HEM* selama 5 jam. Dari Gambar 8 terlihat bahwa *nanotube* yang terbentuk pada komposisi Bi 20 %at Mn lebih banyak dibandingkan dengan pembentukannya pada komposisi Bi 50 %at Mn. Selain itu terlihat pula bahwa *nanotube* yang terbentuk pada komposisi Bi-20%atMn lebih lurus, sementara pada Bi-50%atMn *nanotube*nya terlihat melengkung dan agak plastis. Hal ini kemungkinan disebabkan Bi 20 %at Mn memiliki komposisi Bi yang lebih banyak yang mengelilingi *nanotube* tersebut. Hal ini menyebabkan gaya tumbuk yang diterima *nanotube* tersebut dari bola-bola *milling* mengalami peredaman dan tidak sampai mengubah bentuknya.



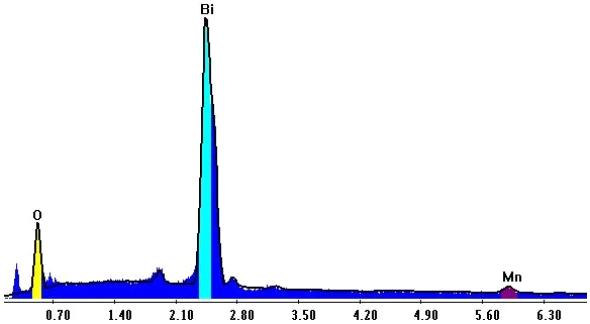
Gambar 7. Perbandingan strukturmikro campuran Bi 50 %at Mn terhadap waktu *milling* menggunakan *HEM*: a. 5 jam *milling*, b. 8 jam *milling*, c. 16 jam



Gambar 8. Perbandingan struktur mikro sistem Bi-Mn pada suhu ruang hasil milling menggunakan *HEM*:
a. Bi-20%atMn, 5 jam perbesaran 20000 x
b. Bi-50%atMn, 5 jam perbesaran 20000 x
c. Bi-20%atMn, 5 jam perbesaran 50000 x
d. Bi-50%atMn, 5 jam perbesaran 50000 x.

Komposisi Penyusun *Nanotube*

Gambar 9 menunjukkan hasil analisis *EDS* dan strukturmikro Bi-50%atMn hasil milling dengan *HEM* selama 5 jam. Dari hasil analisis *EDS*, terungkap bahwa *nanotube* yang terjadi kemungkinan besar bukanlah *nanotube* Bi-Mn, melainkan *nanotube bismuth oxide*. Hal ini diyakinkan karena analisis *EDS* memperlihatkan keberadaan oksida dengan jumlah yang cukup banyak dibandingkan Mn. Sementara, *nanotube* yang terjadi dari hasil *milling* terlihat cukup banyak. Oleh karena itu, *nanotube* yang terjadi kemungkinan besar adalah *nanotube bismuth oxide*.



Gambar 9. Analisis *EDS* Bi 50 %at Mn yang di*miiling* menggunakan *High Energy Milling EDS* selama 5 jam.

KESIMPULAN

Dari pemaparan di atas, dapat disimpulkan beberapa sebagai berikut :

1. Proses *milling* Bi 20 %at Mn pada suhu kamar menggunakan PBM4A selama 80 jam menghasilkan pemunculan fasa metastabil, sementara *milling* Bi 50 %at Mn dengan parameter yang sama hanya menghasilkan pengurangan gumpalan butiran.
2. Penggunaan suhu rendah pada sistem *milling* PBM4A memunculkan fenomena pembentukan *nanotube* yang diprediksi merupakan *nanotube bismuth oxide* dengan distribusi ukuran yang beragam.
3. Penggunaan sistem *milling HEM* pada suhu ruang memunculkan fenomena pembentukan *nanotube bismuth oxide* dengan distribusi ukuran yang lebih seragam.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada kawan-kawan di Lab. Nanoteknologi P2 Fisika LIPI, atas bantuannya selama penelitian baik berupa tenaga maupun pemikiran.

DAFTAR ACUAN

[1]. GLEITTER, H., *Prog. Mater. Sc.*, **33** (1989) 223
[2]. GLEITTER, H., *Acta Mater.*, **48** (2000) 1
[3]. SURYANARAYANA, C., *Int. Mater. Rev.*, **40** (1995) **41**
[4]. CAO, G., *Nanostructure and Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, (2004)
[5]. SURYANARAYANA, C., *Mechanical Alloying and Milling*, Marcel Dekker, (2004)
[6]. DELEDDA, S. HAUBACK, B. C. FJELLVAG, H., *Journal of Alloys and Compounds*, (2006)
[7]. Z. REN, X. LI, Y. SUN, Y. GAO, K. DENG, Y. ZHONG, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, **30** (2006) 277-285
[8]. P.M. OPPENEER, V.N. ANTONOV, T. KRAFT, H. ESCHRIG, A.N. YARESKO, A.Y. PERLOV, *J. Appl. Phys.*, **80** (1996) 1099
[9]. K.U. HARDER, D. MENZEL, T. WIDMER, J. SCHOENES, *J. Appl. Phys.*, **84** (1998) 3625
[10]. H. YASUDA, A. NAKAHIRA, I. OHNAKA, Y. YAMAMOTO, K. KISHIO, *Materials Transactions*, **44** (2003) 2555
[11]. AGUS S. W., H. YASUDA, N. TAKEZAWA, *Proc. SFN XX*, (2004) 22-28