

SINTESIS BAHAN MAGNETIK KOMPOSIT Fe-C DENGAN HIGH ENERGY MILLING SPEX 8000M DAN HIGH ENERGY MILLING E3D

Setyo Purwanto¹ dan Nurul Taufiqurachman²

¹Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

²Pusat Penelitian Metalurgi (P2M) - LIPI

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

SINTESIS BAHAN MAGNETIK KOMPOSIT Fe-C DENGAN HIGH ENERGY MILLING SPEX 8000M DAN HIGH ENERGY MILLING E3D. Studi perbandingan sintesis bahan nanokomposit Fe-C dengan menggunakan High Energy Milling (HEM) SPEX 8000M dengan rpm 1425 dan High Energy Milling (HEM) E3D buatan LIPI dengan rpm 380 telah dilakukan. Dipilih komposisi Fe 50 %berat dan C(graphite) 50 %berat. Perbandingan Berat bola dan cuplikan adalah 1,8 : 1 dengan berat cuplikan 20 gram. Waktu milling dilakukan bervariasi dari 1,5 jam, 3 jam dan 4 jam. Kemudian pada cuplikan di setiap tahapan dilakukan pengukuran fasa yang terbentuk dengan difraksi sinar-X, morfologi dari serbuk dengan Scanning Electron Microscopy (SEM) dan sifat magnetik bahan diamati dengan pengukuran kurva M-H sedangkan sifat magnetoresistance dari pelet dengan metode Four Point Probe. Hasil pengukuran menunjukkan bahwa efek waktu milling menyebabkan rusaknya struktur graphene pada graphite dengan ditandai menurunnya puncak (002). Dari perubahan puncak (002)C dapat diketahui bahwa penghalusan ukuran kristalit akibat proses milling oleh HEM E3D untuk unsur Fe relatif lebih konsisten dari 37,3 nm menjadi 34,6 nm dan 32,2 nm untuk lama waktu milling 1,5 jam, 3 jam dan 4 jam. Sebaliknya pada cuplikan hasil milling HEM-SPEX 8000M ukuran kristalit Fe menjadi 24,9 nm, 32,8 nm dan 33,7 nm. Pada hasil milling kedua metode tidak dijumpai fasa pengotor selain Fe dan C (graphite) serta mengecilnya ukuran butiran dan partikel diperlihatkan oleh citra SEM yang diperoleh. Kemudian dari hasil analisis pada M-H kurva diketahui bahwa nilai konstanta anisotropi, $K\alpha$ yang melukiskan secara implisit karakter serbuk Fe memperlihatkan bahwa proses milling HEM E3D (3 dimensi) memiliki penurunan harga yang signifikan dari 0,78 erg/cc menjadi 0,69 erg/cc dibandingkan hasil HEM- SPEX 8000M dari 0,74erg/cc menjadi 0,73erg/cc. Fungsionalisasi dari bahan nanokomposit Fe-C dapat dilihat dari sifat magnetoresistance, yaitu penurunan harga resistansi akibat pengaruh medan magnet luar. Diketahui nilai nisbah magnetoresistance cuplikan hasil milling HEM E3D ini berharga sekitar +20% lebih kecil dibanding nisbah hasil HEM-SPEX 8000M sebesar +40% untuk lama waktu milling 4jam, pada medan magnet $H=0,8$ Tesla. Dugaan sementara, perbedaan ini disebabkan karena ukuran matriks C(graphite) yang berfungsi sebagai potensial barrier dan menyelimuti partikel Fe untuk hasil milling HEM E3D lebih besar (sekitar 30nm) dibanding hasil milling HEM-SPEX 8000M (sekitar 20nm), sehingga menghambat proses electron tunneling atau terobosan elektron antar partikel Fe. Namun demikian kedua hasil ini terlihat lebih baik dibanding hasil pengukuran sebelumnya yang hanya 10% pada medan $H=1$ Tesla untuk cuplikan produk pressing dan sintering.

Kata kunci: Komposit magnetik , Fe-C, HEM-SPEX 8000M, HEM-E3D

ABSTRACT

SYNTHESIS OF COMPOSITE MAGNETIC Fe-C BY MEANS HIGH ENERGY MILLING SPEX-8000M AND HIGH ENERGY MILLING-E3D. Comparative Study of Synthesis of Fe-C nanocomposite material (graphite) by means High Energy Milling (HEM) Standard (Spex 8000M, 1425 rpm) and HEM-E3D made LIPI (rpm 380) was performed. Selected composition of Fe 50% by weight and C (graphite) 50% by weight. Ratio of ball and sample was 1.8: 1, samples weighing 20 grams. Milling time is varied from 1.5 hours, 3 hours and 4 hours. Then the samples were measured at each stage of the phase formed by X-ray diffraction, morphology of the powders with Scanning Electron Microscopy (SEM) and magnetic properties of materials observed by measuring the MH curve while the magnetoresistance properties of the pellets by four-point probe method. The measurement results show that the effect of milling time causes damage to the structure of graphene on top of graphite with a marked decrease (002). From the change in peak (002) C can be seen that the crystallite size refinement due to milling process by HEM-E3D for Fe element is relatively more consistent within range of 37.3 nm to 34.6 nm and 32.2 nm for the longest milling time 1.5 hours, 3 hours and 4jam. In contrast to the samples of the milling HEM-Spex 8000M Fe crystallite size to 24.9 nm, 32.8 nm and 33.7 nm. In the milling results of both methods was not found impurity phase other than Fe and C (graphite)

as well as grain size decreases and particles are shown by SEM images obtained. From the analysis of MH curve known that the value of anisotropy constant of the Fe powder milling process HEM E3D (3 dimensions) has a significant reduction of 0.78 erg/cc to 0.69 erg/cc compared HEM-Spex 8000M results from 0.74 erg/cc to 0.73 erg/cc. Finally, the functionalization of Fe-C nanocomposite materials can be seen from the nature of the magnetoresistance, which is resistant value decreased due to the external magnetic field. The value of magnetoresistance ratio of the milling HEM LIPI was about +20% smaller than the ratio of the HEM-Spex 8000M is about +40% for a long time 4hours milling, at the applied magnetic field $H = 0.8$ Tesla. It is suggest that the difference was related to the size of the matrix C (graphite) that acting as a potential barrier and enveloped particles to the milling of Fe-E3D HEM larger (about 30nm) than the results of milling HEM-Spex 8000M (about 20nm), thus inhibiting the process of electron breakthrough electron tunneling between particles or Fe. However, both these results better than the results of measurements Xue et.al that only 10% in field $H = 1$ Tesla for pressing and sintering product samples.

Keywords: Composite magnetic, Fe-C, Spex 8000M-HEM, HEM-E3D

PENDAHULUAN

Hasil sintesis dan karakterisasi bahan komposit Fe_x-C_{1-x} yang memiliki sifat *Positive Magneto Resistance (PMR)* [1]. Metode pembuatan yang dipergunakan adalah dengan memvariasi komposisi bahan Fe dan C yang berukuran mikrometer dan dimasukkan dalam *graphite mould* kemudian dipanaskan pada suhu 770 K selama 1 jam dibawah tekanan hidrostatik 20 MPa. Lalu tekanan dinaikkan sampai 40 MPa seraya suhu dinaikkan menjadi 1273K. Keadaan ini dibiarkan selama 3 jam untuk mendapatkan cuplikan pelet komposit Fe-C yang sudah *tersintering*. Kemurniaan dari masing-masing bahan adalah lebih dari 99,99%. Hasil pengukuran sifat rasio *magnetoresistance* yang diukur pada suhu kamar menunjukkan harga optimum untuk komposisi $Fe_{0,2}C_{0,8}$ persen berat, yaitu sekitar 53,8% pada medan magnet $H=5$ Tesla sedangkan untuk komposisi $Fe_{0,5}C_{0,5}$ nilai nisbah *magnetoresistance* adalah 40% pada medan magnet $H=5$ Tesla atau sekitar 10% pada medan magnet $H=1$ Tesla.

Mekanisme terjadinya fenomena *Positive Magneto Resistance (PMR)* belum dapat dijelaskan, kecuali bahwa besaran rasio *MR* berbanding lurus dengan medan yang diberikan, yaitu $Mr \propto B^n$ dengan n adalah konsentrasi berat Fe.

Berbeda dengan metode sebelumnya, pada penelitian ini dilakukan sintesis nanokomposit Fe-C dengan teknik *High Energy Milling (HEM) Mixer* 8000M dan membandingkannya dengan produk *milling* buatan P2F-LIPI, yaitu HEM-E3D Adapun ruang lingkup studi ini adalah proses sintesis nanokomposit, karakterisasi fasa dengan difraksi sinar-X, morfologi nanopartikel dengan *Scanning Electron Microscope (SEM)*, studi sifat magnetik dengan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dan studi sifat *magnetoresistance* dengan metode *Four Point Probe*.

METODE PERCOBAAN

Bahan Fe 99,9% ukuran <50 mikron, C(*graphite*) 99,5% ukuran 50 mikron.

Cara Kerja

Bahan Fe dan C ditimbang dalam prosen berat, dengan komposisi Fe(50)-C(50) . Total berat cuplikan sekitar 20 gram. Kemudian cuplikan digerus dengan perbandingan berat bola/berat cuplikan sekitar 1 : 8. *Vial* yang digunakan terbuat dari bahan *Stainless steel*. Waktu penggerusan divariasasi antara 1,5 jam, 3 jam dan 4 jam. Setelah digerus cuplikan diperiksa dengan *X-Ray Diffractometer (XRD)*, *Scanning Electron Microscope - Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)*. Lalu dibuat pelet pada tekanan sekitar 5.000 Psi. Kemudian dilakukan karakterisasi sifat magnetik dengan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dan *magnetoresistance* dengan *Four Point Probe* dengan *probe Jandel* berdiameter 100 mikron.

HEM-3ED

Dengan spesifikasi = 70 cm x 60 cm x 40 cm, Dimensi berat = 70 Kg (tanpa *vial*), Jumlah *vial* = 1, Volume *vial* = 100 mL, *Voltage* = 220 V (1 fasa), Daya = 1 PK dan Kecepatan motor = 0 rpm hingga 500 rpm

8000 M Mixer/Mill

Kerja mesin ini seperti mesin pengocok atau *high energy ball mill*, mesin ini mengocok tabung container dari belakang ke luar dengan putaran 1080 putaran per menit. Mesin penghalus multi guna ini mampu mengubah sampel yang keras dan mudah pecah menjadi sampel analitis yang berbentuk serbuk dan bisa juga membuat menjadi emulsi atau untuk melakukan *mechanical alloying*.

Vial untuk 8000 Mixer/Mills 8001 Hardened Steel Vial Set

Ukuran *vial* 2-1/4 inci diameter x 3 in. Tabung *vial* dan tutupnya terbuat dari *hardened tool steel*. 1 Set termasuk uliran pada tutupd dengan o-ring untuk memungkinkan penghalusan basah dan kering,

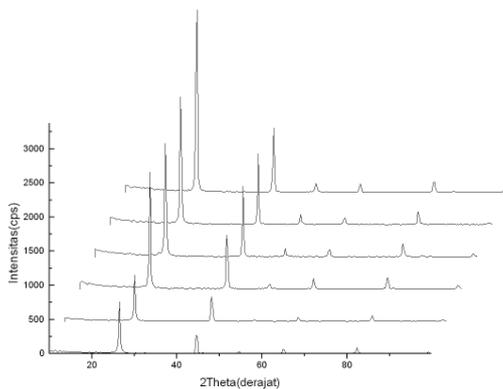
bola baja 1/2 inci sebanyak 2 buah dan 1/4 inci sebanyak 4 buah. Isi maksimum sebesar 3mL hingga 0 mL; untuk pencampuran isi maksimum sebesar 25 mL.

HASIL DAN PEMBAHASAN

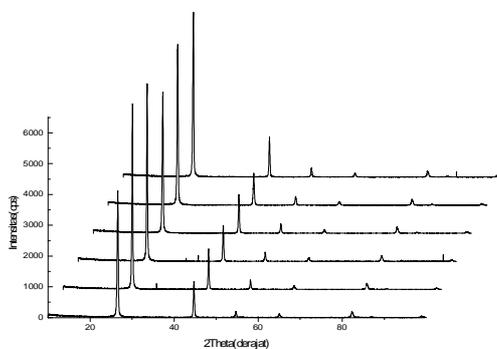
Pola Difraksi Sinar X

Dari Gambar 1 dan Gambar 2, pada pola difraksi diketahui tidak terdapat fasa pengotor selain fasa Fe dan C. Puncak (002) grafit hasil *milling* HEM SPEX 8000M terlihat lebih cepat menurun dan melebar dibandingkan puncak yang sama untuk hasil *milling* HEM E3D. Hal ini menunjukkan proses penghancuran atau degradasi struktur *grapheme* pada grafit yang mewakili atom ringan lebih efektif dilakukan dengan HEM SPEX 8000M. Sebaliknya untuk unsur Fe, proses degradasi puncak Fe(110) relatif sama bahkan hasil HEM E3D memiliki ukuran kristalit yang lebih kecil dengan proses penghalusan yang lebih konsisten.

Analisis pola difraksi dengan metode *Rietan* mengkonfirmasi bahwa proses *milling* antara 1,5 hingga 4 jam mengakibatkan perubahan parameter kisi seperti ditampilkan pada Tabel 1.



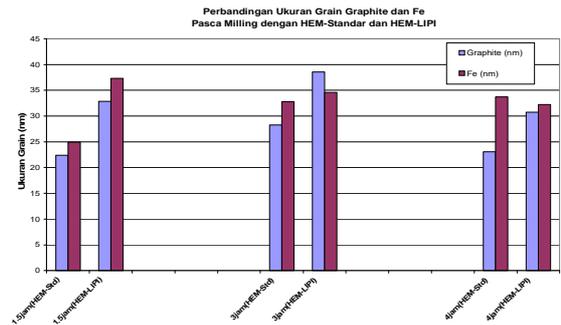
Gambar 1. Pola difraksi untuk puncak (002) grafit dan (110)Fe untuk cuplikan Fe-C hasil *milling* dengan HEM-Mixer 8000M. Variasi waktu *milling* dari 1,5 jam hingga 4 jam.



Gambar 2. Pola difraksi untuk puncak (002) grafit dan (110)Fe untuk cuplikan Fe-C hasil *milling* dengan HEM-E3D. Variasi waktu *milling* dari 1,5 jam hingga 4 jam.

Tabel 1. Ukuran Grain Unsur Graphite dan Fe Hasil *Milling*

Lama Waktu <i>Milling</i>	Graphite (nm)	Fe (nm)
1,5 jam (HEM-Std)	22,4	24,9
1,5 jam (HEM-LIPI)	32,8	37,3
3 jam (HEM-Std)	28,3	32,8
3 jam (HEM-LIPI)	38,5	34,6
4 jam (HEM-Std)	23,1	33,7
4 jam (HEM-LIPI)	30,7	32,2



Gambar 3. Histogram perbandingan ukuran *grain* unsur grafit (biru) dan Fe (merah) hasil *milling* 1,5 jam, 3 jam dan 4 jam dengan HEM Mixer 8000M dan HEM E3D

Untuk mengetahui seberapa besar ukuran kristalit, dilakukan penghitungan dengan menggunakan Persamaan (1) menurut *Scherer*:

$$D = (k\lambda) / W \cos\theta \dots\dots\dots (1)$$

Dimana:

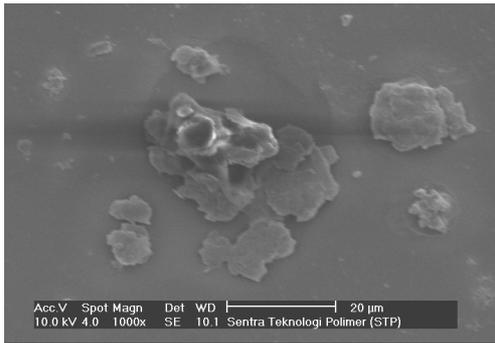
- k = 0,9
- λ = Panjang gelombang sinar X
- W = Setengah lebar puncak
- θ = Setengah sudut puncak

Hasil analisis pola difraksi sinar-X memperlihatkan informasi ukuran kristalit dari *graphite* dan Fe seperti histogram Gambar 3.

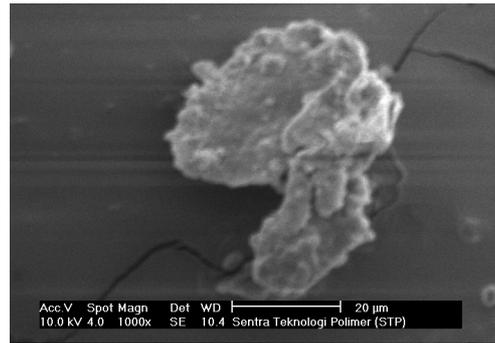
Dari Tabel 1 jelas terlihat bahwa makin lama waktu *milling* , perbedaan ukuran grain hasil *milling* dengan HEM SPEX 8000M dengan HEM E3D relatif makin kecil. Perbedaan ukuran grain unsur *graphite* berturut-turut adalah 10,4 nm, 10,2 nm dan 7,6 nm. Sedangkan pada unsur Fe adalah 12,4 nm, 11,8 nm dan 1,5 nm untuk lama *milling* masing-masing 1,5 jam, 3 jam dan 4 jam.

Morfologi Cuplikan Bubuk dengan Scanning Electron Microscope

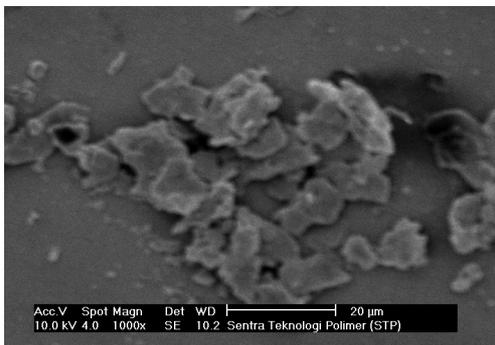
Secara umum citra *Scanning Electron Microscope (SEM)* dari sediaan bubuk hasil proses *milling* dari kedua peralatan baik HEM SPEX 8000M dan HEM E3D masih terlihat teraglomerasi, namun demikian tidak terjadi fasa antara akibat proses aglomerasi tersebut.



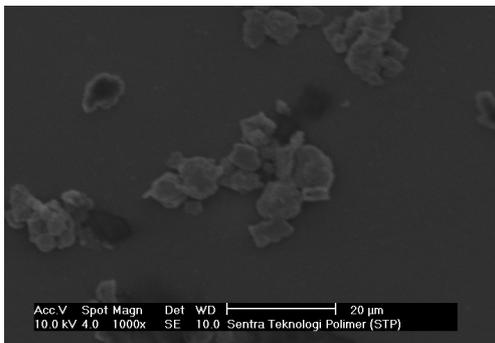
Gambar 4. Citra SEM dari cuplikan Fe-C hasil *milling* 1,5 jam dengan HEM (Mixer 8000M). Terlihat adanya agglomerasi antara bahan Fe dan C waktu preparasi cuplikan namun tidak dijumpai fasa baru



Gambar 7. Citra SEM dari cuplikan Fe-C hasil *milling* 4 jam dengan HEM E3D. Terlihat adanya agglomerasi antara bahan Fe dan C waktu preparasi cuplikan namun tidak dijumpai fasa baru.



Gambar 5. Citra SEM dari cuplikan Fe-C hasil *milling* 1,5 jam dengan HEM E3D. Terlihat adanya agglomerasi antara bahan Fe dan C waktu preparasi cuplikan namun tidak dijumpai fasa baru. Diketahui pula keberadaan ukuran partikel di bawah 1 mikron.

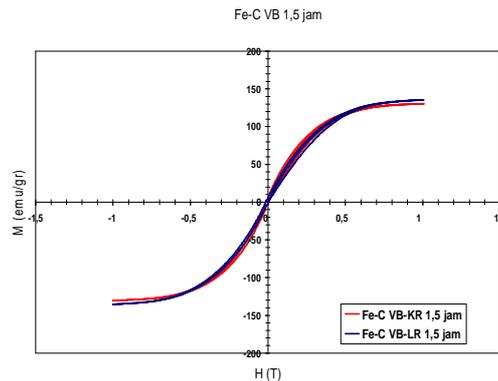


Gambar 6. Citra SEM dari cuplikan Fe-C hasil *milling* 4 jam dengan HEM (Mixer 8000M). Terlihat adanya agglomerasi antara bahan Fe dan C waktu preparasi cuplikan namun tidak dijumpai fasa baru.

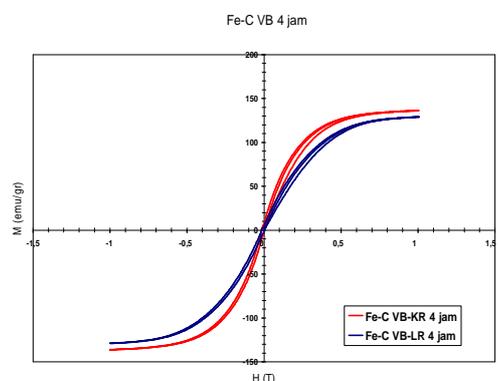
Bentuk aglomerasi dari sediaan hasil proses *milling* HEM SPEX 8000M terlihat sedikit lebih pipih seperti terlihat pada Gambar 4, sedangkan dari Gambar 5 terlihat bentuk serbuk yang lebih bulat dari hasil *milling* dengan HEM E3D diluar sediaan yang teraglomerasi. Hal yang sama juga terlihat pada hasil *milling* 4 jam seperti tampak pada Gambar 8 dan Gambar 9. Terlihat pula sebaran ukuran serbuk produk *milling* HEM E3D lebih bervariasi, seperti tampak pada Gambar 5.

Kurva Magnetisasi M-H

Untuk mengetahui pengaruh proses *milling* terhadap sifat magnetik bahan nanokomposit Fe-C, maka dilakukan pengukuran kurva magnetisasi M-H pada suhu ruang. Adapun hasil dari pengukuran tersebut dapat dilihat pada Gambar 8.



Gambar 8. Perbandingan kurva magnetisasi M-H antara cuplikan produk *milling* HEM Mixer 8000M (VBKR) dan HEM E3D(VBLR) selama waktu *milling* 1,5jam.



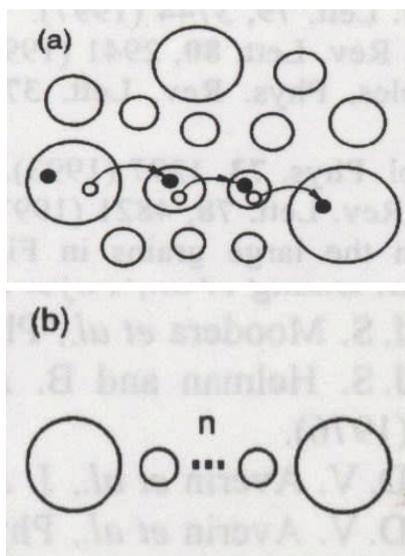
Gambar 9. Perbandingan kurva magnetisasi M-H antara cuplikan produk *milling* HEM Mixer 8000M (VBKR) dan HEM E3D (VBLR) selama waktu *milling* 4 jam.

Tabel 2. Parameter sifat magnetik bahan, Magnetisasi Jenuh, Ms, Medan Koersif, Hc, Konstanta Anisotropi, Ku dan Ukuran kristalinit Fe.

Bahan	Ms (emu/gram)	Hc (Oe)	Ku 10 ⁶ (erg/cc)	Ukuran kristalinit (nm)
1.5jam(HEM-Std)	131	113,5	0,74	24,89
4jam(HEM-Std)	136	108,5	0,73	33,7
1.5jam(HEM-LIPI)	135	115	0,78	37,28
4jam(HEM-LIPI)	129	108,5	0,69	32,23

Dari kurva magnetisasi M-H diatas dapat diketahui bahwa proses *milling* pada kedua alat tersebut mempunyai karakteristik yang berbeda. Hal ini dapat dilihat dari sifat partikel Fe yang terbentuk. Proses *milling* dengan HEM E3D memberikan hasil ukuran partikel Fe yang relatif lebih kecil yaitu 32,23nm dibanding alat HEM Mixer 8000M yaitu 33,7nm untuk lama waktu *milling* 4jam. Lebih jauh lagi, keberadaan bentuk partikel yang lebih membulat atau kurang pipih diantara produk HEM E3D dan HEM Mixer 8000M dapat diprediksi dari besarnya parameter anisotropi. Dari Tabel 2, dapat dilihat terjadinya penurunan harga konstanta anisotropi yang lebih signifikan untuk produk *milling* HEM E3D dari 0,78 erg/cc menjadi 0.69 erg/cc. Dibandingkan dengan produk *milling* HEM Mixer 8000M dari 0,74erg/cc menjadi 0,73erg/cc.

Secara umum penurunan sifat anisotropi partikel Fe akibat proses *milling* yang berbeda, baik dengan HEM Mixer 8000M maupun HEM E3D dapat dijelaskan dengan model anisotropi acak/random anisotropy model dimana lamanya waktu *milling* mengakibatkan penghalusan butiran dan mengakibatkan penurunan sifat anisotropi bahan [3].

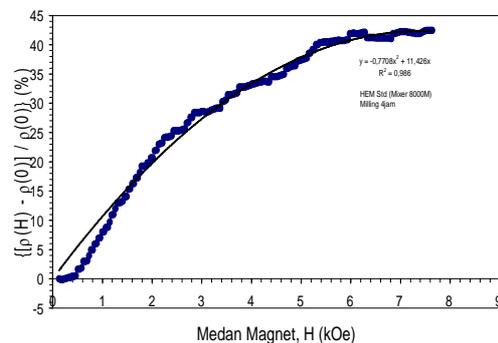


Gambar 10. Ilustrasi proses efek terobosan elektron antar granular Fe di dalam matrik graphite pada sistem nanokomposit Fe-C yang dapat diamati dengan pengukuran sifat *magnetoresistance* (MR).

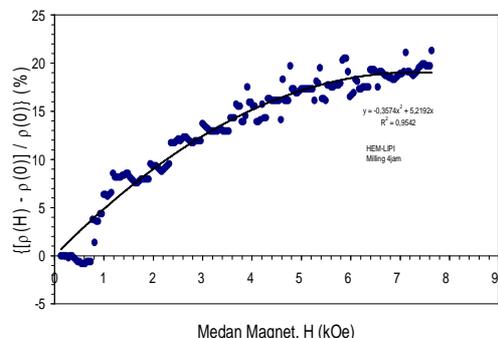
Sifat Magnetoresistance

Fungsionalisasi dari bahan nanokomposit Fe-C adalah dengan memanfaatkan sifat *magnetoresistance*, yaitu perubahan nilai resistivitas bahan akibat perubahan medan magnet luar yang diberikan. Perubahan besaran resistivitas akibat pengaruh medan magnet luar ini dimungkinkan karena adanya proses *electron tunneling* antar *grain* partikel Fe dengan matriks *grafit*(C) sebagai *potensial barrier* atau potensial penghalang [2]. Gambar 12 memperlihatkan proses tersebut dapat terjadi. Sedangkan perbandingan hasil pengukuran sifat *magnetoresistance* produk *milling* dari Fe-C dengan menggunakan HEM Mixer 8000M dan HEM E3D dapat dilihat pada Gambar 11 dan Gambar 12.

Nilai nisbah *magnetoresistance* Fe_{0.5}C_{0.5} pada suhu ruang mencapai angka 40% ketika dikenakan medan magnet luar H=5Tesla atau hanya sekitar 10% pada medan magnet H=1Tesla [1]. Maka hasil pengukuran nilai nisbah untuk pelet dengan komposisi yang sama dari proses *milling* baik HEM-SPEX 8000M maupun HEM E3D yang masing-masing mencapai nilai 40% dan 20% pada medan H=0,8 Tesla merupakan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan hasil pengukuran peneliti sebelumnya yang mencapai sekitar 10% pada medan magnet H=1Tesla.



Gambar 11. Kurva delta R/R terhadap medan magnet eksternal H pada pelet Fe-C produk *milling* dengan HEM Std (Mixer 8000M) selama 4jam. Harga nisbah *magnetoresistance* sekitar 40% pada medan magnet H=0,8 Tesla.



Gambar 12. Kurva delta R/R terhadap medan magnet eksternal H pada pelet Fe-C produk *milling* dengan HEM E3D selama 4 jam. Harga nisbah *magnetoresistance* sekitar 20% pada medan magnet H=0,8Tesla.

Harga nisbah *magnetoresistance* (*MR*) pada sistem nanokomposit Fe-C produk *HEM Mixer 8000M* lebih tinggi dibanding produk *HEM E3D* berkaitan dengan distribusi ukuran partikel pada sistem komposit produk *HEM Mixer 8000M* yang lebih seragam dibandingkan dengan produk *HEM E3D*.

KESIMPULAN

Dari hasil percobaan yang dilakukan dapat diperoleh beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Studi hasil *milling* antara *HEM Mixer 8000M* yang memiliki kecepatan 1425 rpm dan *HEM E3D* (380rpm) telah dibandingkan untuk sistem nokomposit Fe-C dengan menganalisa fasa yang terbentuk, ukuran grain, morfologi dan sifat magnetik bahan untuk komposisi $Fe_{50}C_{50}$
2. Diketahui bahwa produk *milling HEM E3D* untuk waktu *milling* yang panjang dapat dibandingkan dengan produk *milling HEM Mixer 8000M*, khususnya untuk unsur Fe diperoleh hasil yang menyamai ukuran partikel produk *HEM Mixer 8000M*.
3. Dugaan bahwa bentuk partikel produk *HEM E3D* lebih membulat dapat diprediksi dari penurunan sifat anisotropi bahan. Namun demikian perlu pengamatan lebih lanjut dengan teknik *TEM*.
4. Fungsionalisasi bahan produk *HEM E3D* dapat dibandingkan dengan produk *HEM Mixer 8000M*,

dapat dilihat dari hasil nisbah magnetoresistance bahan. Nilai nisbah produk *HEM E3D* maupun *HEM Mixer 8000M* mencapai 20% dan 40% pada medan $H=0,8$ Tesla, dan ini lebih baik dari hasil peneliti sebelumnya sekitar 10% pada medan $H=1$ Tesla hasil proses *pressing* dan *sintering*.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis utama (SP) mengucapkan terimakasih kepada Dra. Mujamilah, M.Sc untuk pengukuran dengan *VSM*, serta segenap pihak yang telah memungkinkan terlaksananya penelitian ini, terutama kepada Kepala PTBIN dan Kepala P2F-LIPI. Penelitian ini merupakan bagian dari kegiatan LitBangRap Nanoteknologi KNRT.

DAFTAR ACUAN

- [1]. Q.Z. XUE et.al, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **270** (2004) 397-402
- [2]. S. MAEKAWA et.al, *Spin Dependent Transport in Magnetic Nanostructures*, CRC Press (2002)
- [3]. J. SORT et.al, *Phys. Rev.B*, **68** (2003) 0144xx
- [4]. S. PURWANTO et.al, *Indonesian Journal of Material Science*, **9**(1) (2007) 30-32