

BAB IV

HASIL PEMBUATAN PADUAN

4.1 PEMADUAN MEKANIK KERING

Paduan (alloy) adalah campuran dua atau lebih logam yang membentuk larutan padat primer atau sekunder. Bila logam A dipadukan dengan logam B akan didapatkan berbagai struktur dan susunan atom dalam paduan tersebut, tergantung pada jumlah komponen logam dan temperatur paduan. Jadi bila dua jenis atom seolah-olah sama dan terdispersi dengan homogen, maka akan terbentuk larutan padat[41]. Tetapi ini hanya terjadi pada beberapa jenis saja seperti Cu-Ni. Biasanya elemen kedua terbatas kelarutannya dalam larutan padat dan terbentuk larutan primer yang mempunyai struktur kristal sama dengan logam induk. Pada konsentrasi elemen kedua lebih tinggi, terbentuk fasa baru yang disebut fasa antara, dengan struktur kristal yang umumnya berbeda dengan struktur logam induk. Kelarutan unsur-unsur logam pada larutan padat primer dipengaruhi oleh ukuran atom, elektrokimia dan valensi atom.

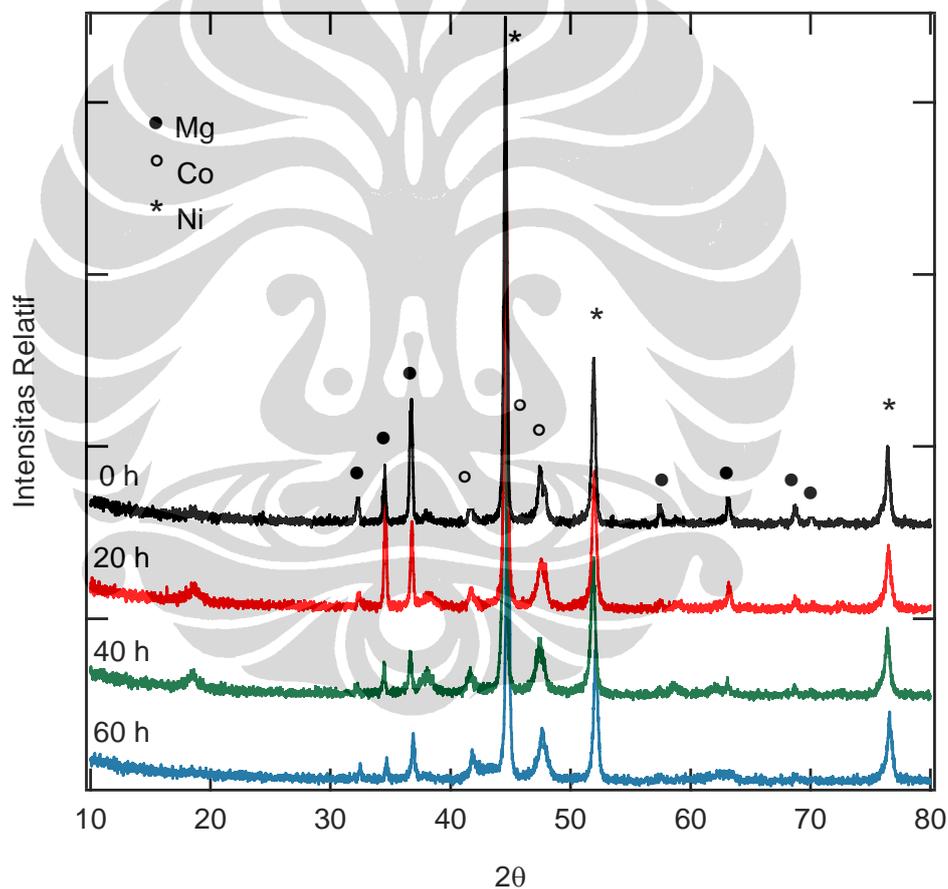
Sedangkan senyawa (compound) adalah campuran 2 atau lebih unsur logam yang membentuk ikatan sehingga terbentuk fasa baru yang berbeda dari unsur pembentuknya.

Pembuatan paduan dengan metode pemaduan mekanik kering merupakan salah cara untuk mendapatkan bahan berukuran nano. Ukuran butir dan struktur kristal bahan akan memberikan pengaruh pada penyerapan hidrogen. Bahan yang memiliki ukuran nano akan memberikan pengaruh pada kinetika penyerapan hidrogen [42,43]. Sedangkan kapasitas penyerapan lebih ditentukan oleh struktur kristal dari bahan, seperti telah dibahas dalam Bab II di atas. Oleh karena itu keberhasilan pembuatan sampel ini akan mempengaruhi keberhasilan penyerapan hidrogen. Pada penelitian ini pemaduan mekanik kering menggunakan 2 jenis alat, yaitu *milling* energi tinggi dan konvensional *milling*.

Penelitian pembuatan paduan dengan metode pemaduan mekanik kering mengikuti alur diagram pemaduan mekanik kering di bab sebelumnya.

4.1.1 Konvensional *Milling*

Kelebihan konvensional *milling* dibandingkan dengan HEM adalah proses *milling* yang dapat dilakukan secara kontinyu sesuai target waktu yang diinginkan. Gambar 4.1 adalah pola difraksi XRD setelah *dimilling* dengan konvensional *milling* selama 20, 40 dan 60 jam. Pada penggunaan konvensional *milling*, dengan bertambahnya waktu *milling* puncak magnesium semakin kecil sedangkan kobalt dan nikel hampir tidak mengalami perubahan. Hasil ini hampir sama dengan hasil ketika menggunakan rasio berat bola terhadap sampel 1:1 di atas tetapi dengan waktu *milling* yang lebih cepat.

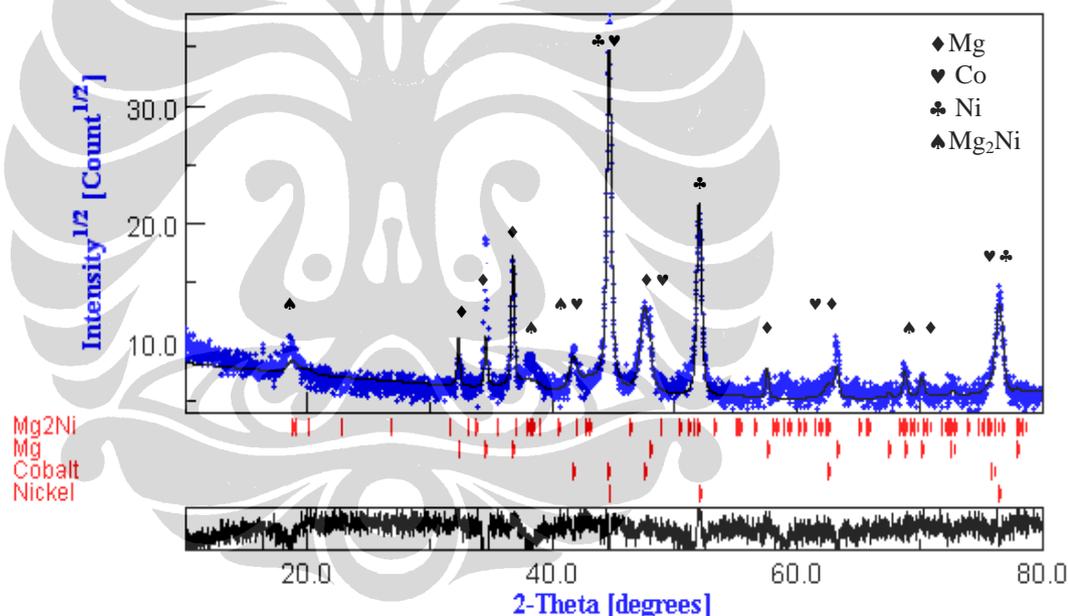


Gambar 4.1. Pola difraksi sinar-X paduan Mg₃CoNi₂ pada rasio B/S=8 (konvensional *milling*)

Berdasarkan data kristalografi [44] fasa-fasa yang mungkin dapat terbentuk selain bahan dasar Mg, Co dan Ni adalah Mg_2Ni , $MgNi_2$, MgO , NiO , CoO , $CoNi$, Co_3Ni , Mg_2Co , $MgCo_2$, $Mg_3Co_2Ni_4$ dan $MgCoNi$. Data-data kristalografi dari fasa-fasa tersebut terdapat pada Lampiran 4.

Dalam analisa data difraksi sinar-X oksida yang digunakan hanya MgO karena oksida ini paling mudah terbentuk. Selain itu oksida NiO dan CoO memiliki data struktur kristal yang hampir sama dengan MgO . Fasa $CoNi$ dan Co_3Ni juga tidak digunakan dalam analisa karena fasa $CoNi$ hampir sama dengan fasa Ni sedangkan fasa Co_3Ni hampir sama dengan fasa Co atau dengan kata lain terjadi sebagian kecil substitusi pada fasa induknya.

Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 20 jam secara konvensional diperlihatkan pada Gambar 4.2.

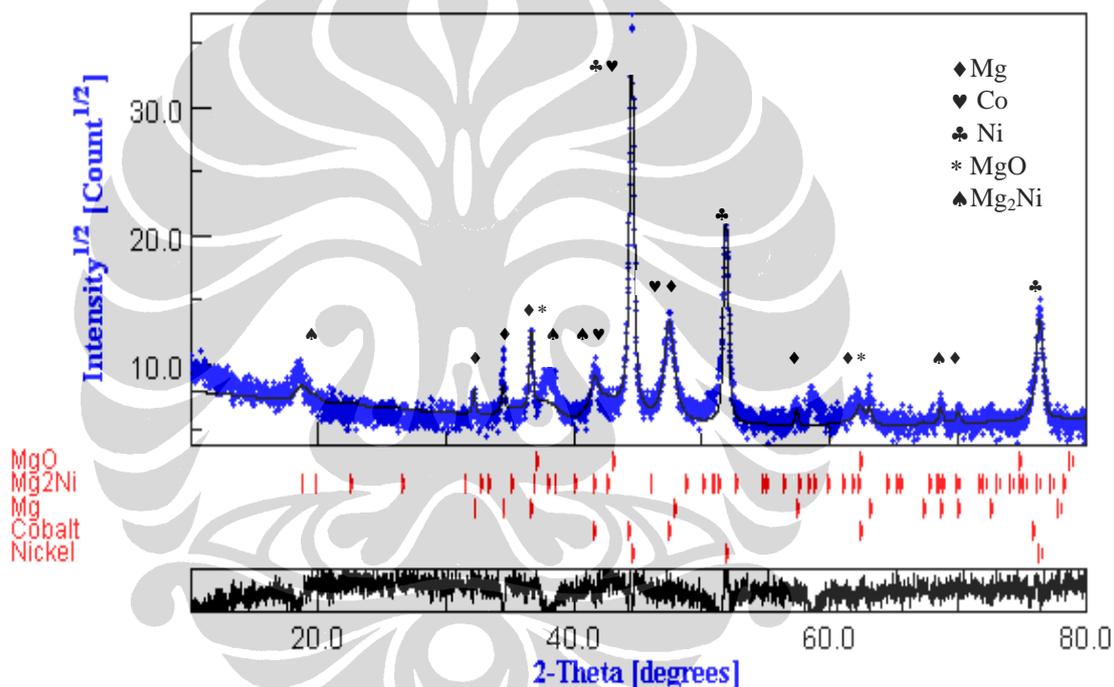


Gambar 4.2 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 20 jam dengan *milling* konvensional

Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 29,44 %, kobalt 9,73 %, magnesium 22,68 %, dan Mg_2Ni 10,68 %. Munculnya fasa Mg_2Ni menandakan bahwa energi yang dihasilkan oleh tumbukan bola-bola dengan sampel telah cukup untuk terbentuknya paduan Mg_2Ni . Sedangkan fasa MgO belum muncul sebagaimana pada *milling* menggunakan HEM di atas

walaupun waktu *milling* cukup lama. Hal ini karena ketika *milling* dengan menggunakan HEM setiap 3 jam *milling* dilakukan pengadukan untuk menghindarkan sampel dari pengerasan sedangkan ketika *milling* secara konvensional tidak dilakukan pengadukan. Sehingga ketika pengadukan dilakukan oksigen masuk ke dalam sampel.

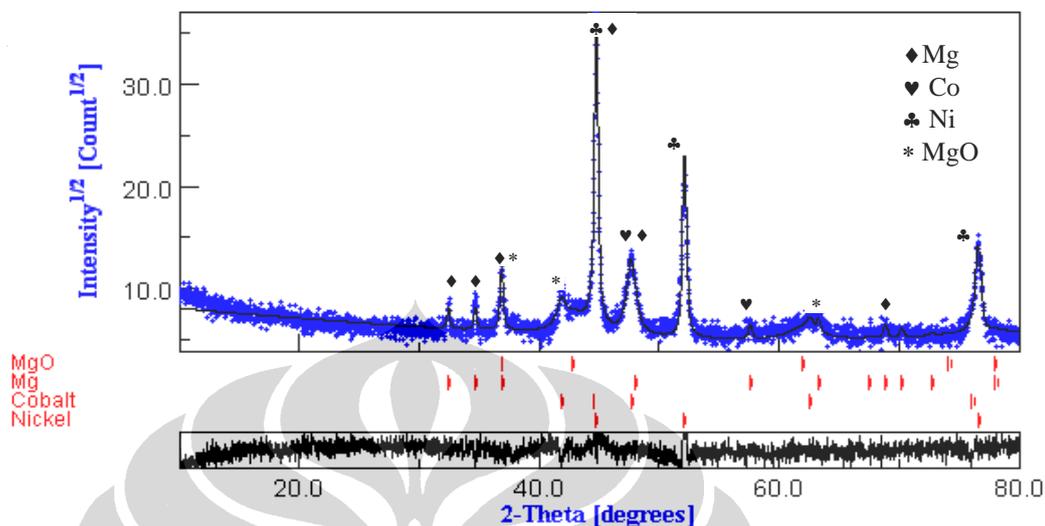
Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 40 jam secara konvensional diperlihatkan pada Gambar 4.3. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 31,88 %, kobalt 12,75 %, magnesium 25,40 %, Mg_2Ni 21,14 %, dan MgO 8,82%.



Gambar 4.3 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 40 jam dengan *milling* konvensional

Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 60 jam secara konvensional diperlihatkan pada Gambar 4.4. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 28,98 %, kobalt 10,29 %, magnesium 25,29 %, dan MgO 35,43 %. Fasa Mg_2Ni yang sudah mulai terbentuk sebesar 10,68 % setelah *milling* selama 40 jam bertambah

menjadi 21,14 % tetapi tidak muncul lagi setelah *milling* 60 jam karena teroksidasi menjadi MgO.



Gambar 4.4 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling selama 60 jam dengan *milling* konvensional

Masuknya oksigen terjadi sewaktu sampel dibuka untuk dianalisa walaupun telah dilakukan di dalam glove box. Reaksi yang terjadi antar Mg_2Ni dengan O ditunjukkan pada reaksi kimia berikut:



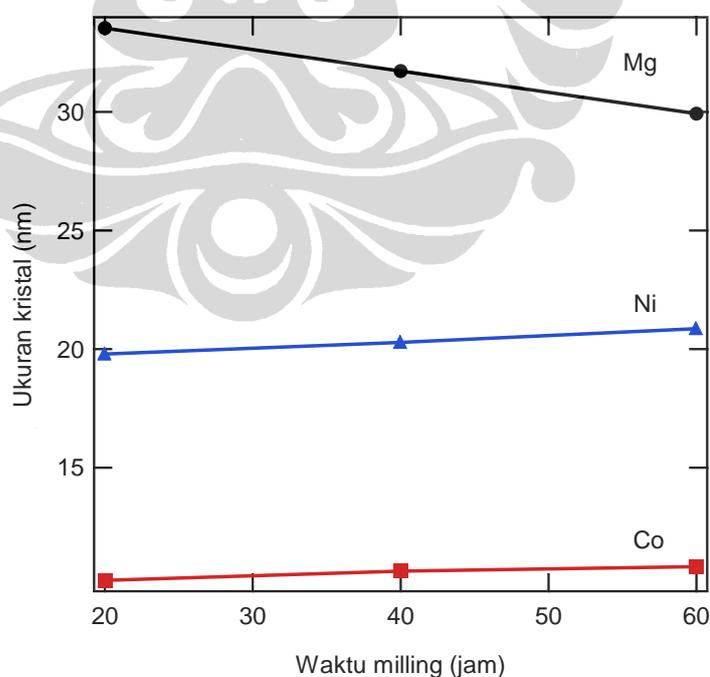
Dari reaksi kimia di atas dapat diketahui bahwa 1 mol Mg_2Ni berreaksi dengan 1 mol oksigen akan menghasilkan 2 mol magnesium oksida. Hal ini menguatkan data di atas bahwa 21,14 % Mg_2Ni teroksidasi membentuk 35,43 % MgO sementara prosentasi Mg tidak berubah. Hal ini karena Mg yang berada di Mg_2Ni lebih reaktif karena dalam proses pembentukan senyawa baru. Tetapi kecenderungan reaksi antara Mg dengan O lebih besar dari pada antara Mg dengan Ni karena beda elektronegativitas antar Mg-O lebih besar dari pada antara Mg-Ni.

Data kualitas *refinement* dari berbagai waktu *milling* diperlihatkan pada Tabel 4.1 berikut:

Tabel 4.1. Data kualitas *refinement* pola difraksi sinar-X dari Mg_3CoNi_2 pada konvensional *milling* (rasio 8:1)

Waktu milling (jam)	S	Rw (%)
20	1,6034	21,4674
40	1,5870	21,4626
60	1,3115	18,0165

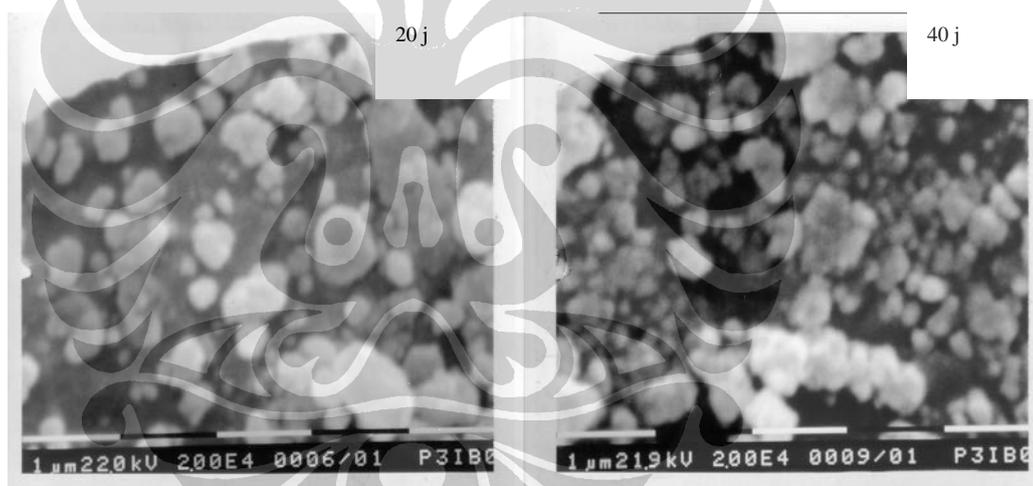
Hasil perhitungan ukuran kristal yang dibuat dengan menggunakan konvensional *milling* diperlihatkan pada Gambar 4.5. Perhitungan dilakukan pada Mg (101), Ni (200) dan Co(101). Ukuran kristal magnesium hanya berkurang sedikit yakni dari 33,5 nm menjadi 29,9 nm pada waktu *milling* 20 jam hingga 60 jam. Sedangkan kobalt hanya berkisar 10 nm dan nikel berkisar 20 nm dalam berbagai waktu *milling*.



Gambar 4.5. Perubahan ukuran kristal terhadap waktu *milling* pada rasio B/S=8 (konvensional *milling*)

Analisa SEM

Hasil pengamatan SEM diperlihatkan pada Gambar 4.6. Ukuran partikel Mg berkurang sedikit dengan bertambahnya waktu *milling* pada konvensional *milling*, yakni dari 1 μm pada *milling* 20 jam menjadi 0,75 μm . Akan tetapi proses pemaduan tidak terjadi walaupun sudah dimilling selama 40 jam karena bentuk partikel masih bulat seperti dalam kondisi sebelum dimilling. Hal ini memperkuat hasil dari pola difraksi sinar-X di atas, dimana puncak-puncak fasa Mg, Co dan Ni masih cukup kuat sekalipun telah dimilling selama 60 jam (Gb 4.4). Dari pengamatan dengan SEM dan perhitungan ukuran kristal di atas menunjukkan bahwa penggunaan HEM dengan rasio berat bola terhadap sampel 1:1 lebih baik hasilnya dibandingkan penggunaan konvensional *milling* dengan rasio berat bola terhadap sampel 8:1 untuk waktu *milling* yang sama

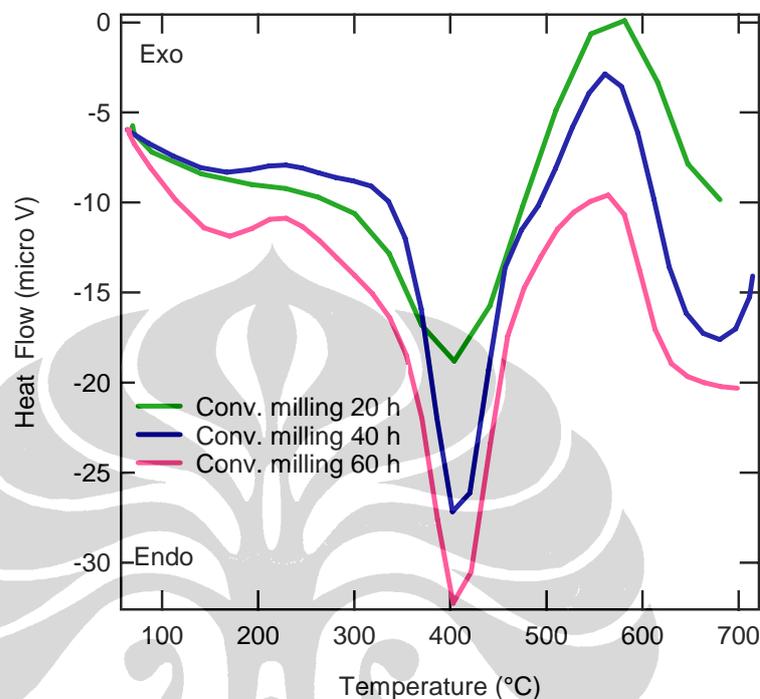


Gambar 4.6. Perubahan bentuk dan ukuran paduan Mg_3CoNi_2 pada rasio B/P=8 (konvensional milling)

Analisa DTA

Hasil pengukuran dengan DTA diperlihatkan pada Gambar 4.7. Pada pembuatan dengan menggunakan konvensional *milling*, tampak adanya puncak endotermik. Sebagaimana pada pembuatan dengan rasio berat bola terhadap sampel 1:1 menggunakan HEM, puncak ini merupakan temperatur reaksi

$\text{Mg} + \text{O} \rightarrow \text{MgO}$. Adanya puncak eksotermik pada temperatur sekitar 200°C dan antara $400\text{-}600^\circ\text{C}$ kemungkinan merupakan temperatur rekristalisasi. Dan untuk memastikannya perlu penelitian lebih lanjut lagi.



Gambar 4.7. Hasil pengukuran DTA pada pembuatan paduan Mg_3CoNi_2 (konvensional *milling*)

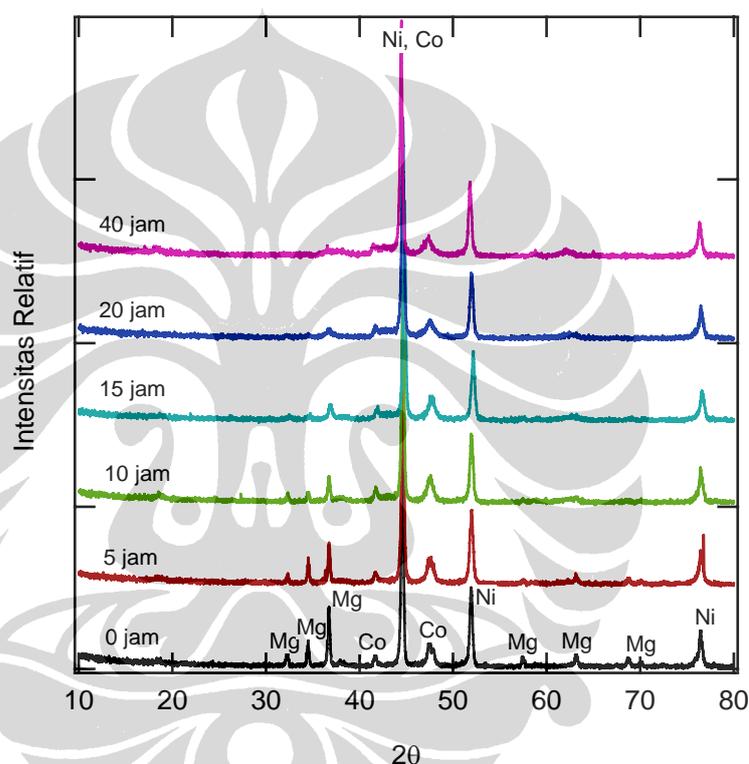
4.1.2 High Energy Milling

Untuk mengetahui pengaruh rasio berat bola terhadap sampel maka dalam penelitian ini digunakan 2 macam rasio yaitu rasio berat bola terhadap sampel (B/S) 1:1 dan 8:1.

4.1.1.1 Rasio Berat Bola Terhadap Sampel 1:1

Sampel yang diperoleh dari hasil milling berupa serbuk yang halus. Pengamatan dengan menggunakan XRD dilakukan pada bahan uji untuk

mengetahui fasa-fasa yang terbentuk setelah *dimilling*. Pola difraksi sampel yang dengan waktu *milling* 10 menit, 5, 10, 15, 20 dan 40 jam diperlihatkan pada Gambar 4.8. Secara umum dapat diketahui bahwa dengan bertambahnya waktu *milling* intensitas puncak-puncak magnesium semakin berkurang sedangkan puncak-puncak kobalt dan nikel tidak mengalami banyak perubahan. Hal ini disebabkan Mg merupakan bahan yang lunak, sehingga dapat dengan mudah dihancurkan. Oleh sebab itu Mg mudah mengalami amorfisasi dibandingkan dengan Ni.

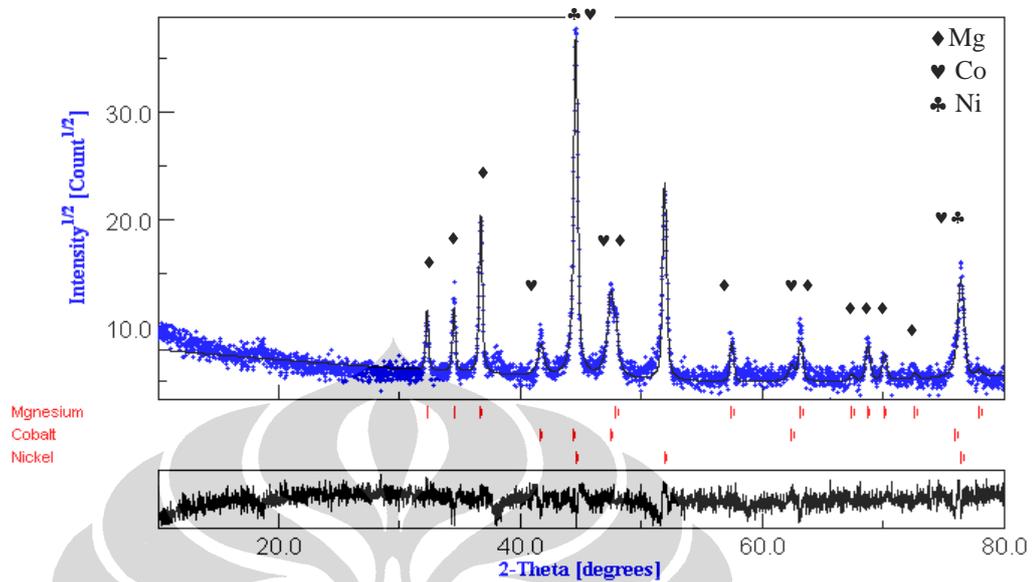


Gambar 4.8. Pola difraksi paduan Mg_3CoNi_2 pada rasio B/P= 1:1

Analisa XRD

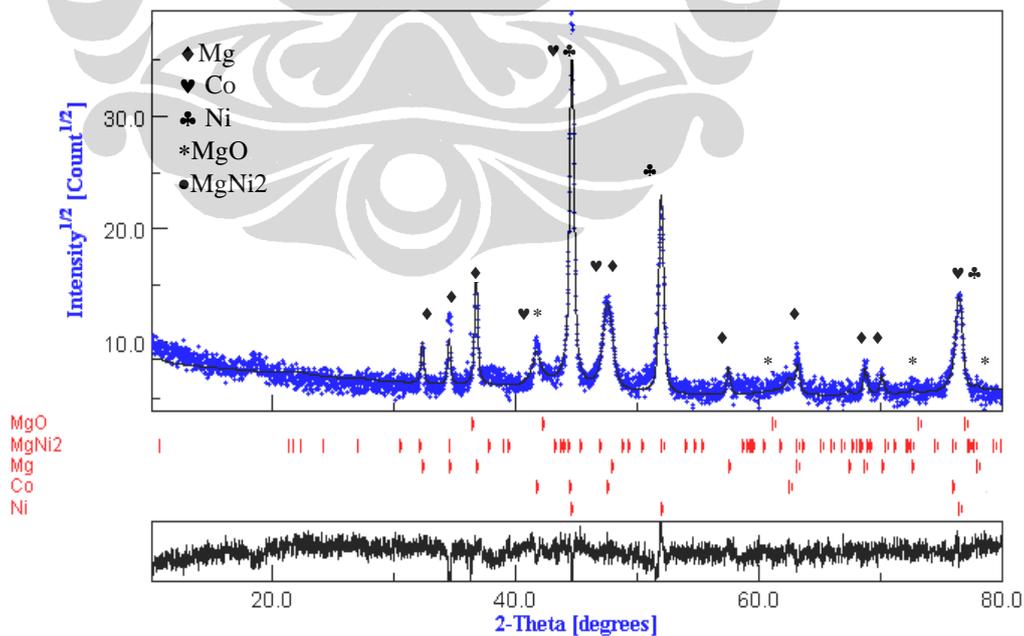
Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD pada *milling* 10 menit diperlihatkan pada Gambar 4.9. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 25,11 %, kobalt 7,71 % dan magnesium 67,18 %. Jumlah masing-masing unsur ini mendekati kondisi awal yakni dari nikel, kobalt dan magnesium berturut-turut sebesar 21,38 %, 10,73 %

dan 67,89 %. Perbedaan ini disebabkan kondisi sampel ketika dicuplik untuk pengukuran XRD tidak tercampur dengan baik.



Gambar 4.9 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 10 menit.

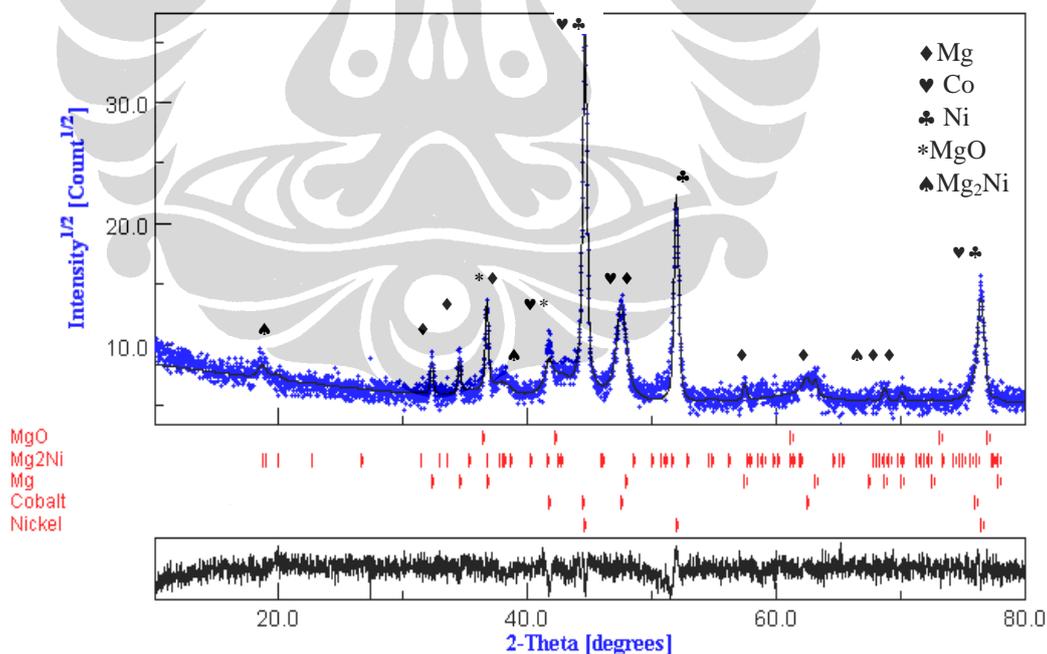
Selanjutnya hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 5 jam diperlihatkan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 5 jam.

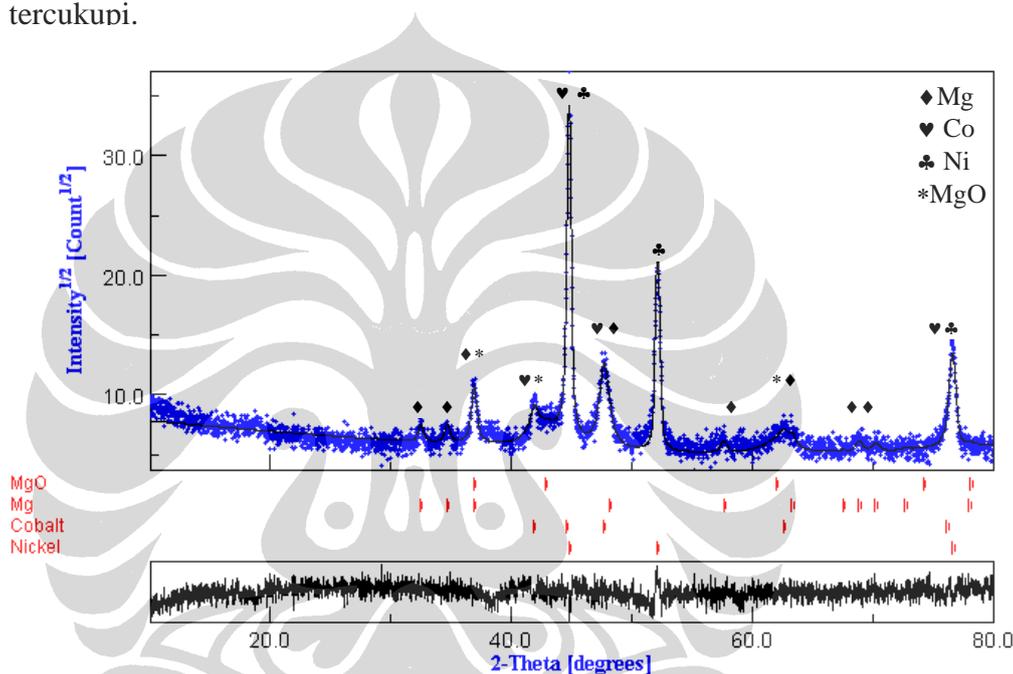
Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 27,41 %, kobalt 9,96 %, magnesium 41,91 %, $MgNi_2$ 4,41 % dan MgO 17,14 %. Sedangkan fasa-fasa yang lain belum terbentuk. Berkurangnya fasa magnesium dan munculnya fasa MgO karena magnesium sangat mudah teroksidasi menjadi MgO sehingga walaupun baru *dimilling* selama 5 menit sudah terbentuk oksida MgO yang cukup banyak.

Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 10 jam diperlihatkan pada Gambar 4.11. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 26,66 %, kobalt 10,14 %, magnesium 29,14 %, Mg_2Ni 8,97 % dan MgO 25,08 %. Sedangkan fasa-fasa yang lain belum terbentuk. Fasa $MgNi_2$ tidak muncul lagi setelah *milling* selama 10 jam karena fasa ini merupakan fasa yang kurang stabil atau fasa intermediet yang timbal karena unsur-unsur paduan kurang homogen, waktu *milling* yang sebentar dan suhu anil yang rendah. Fasa intermediet ini akan dan akan berkurang dengan bertambahnya waktu *milling* atau dengan anil.[7]



Gambar 4.11 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 10 jam.

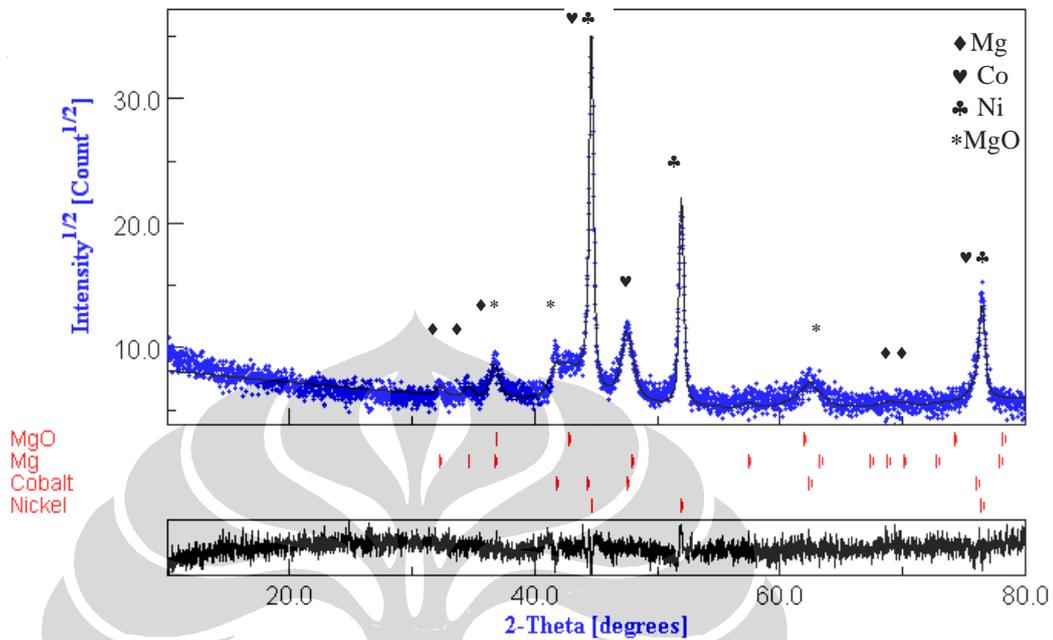
Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 15 jam diperlihatkan pada Gambar 4.12. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 26,03 %, kobalt 9,51 %, magnesium 22,68 %, dan MgO 41,27 %. Fasa Mg_2Ni tidak muncul lagi pada *milling* selama 15 jam sedangkan fasa MgO mengalami kenaikan jumlah yang cukup tajam. Hal menunjukkan bahwa fasa Mg_2Ni merupakan fasa yang mudah teroksidasi. Fasa-fasa yang lain belum terbentuk karena walaupun waktu *milling* sudah cukup lama tetapi energi yang diperlukan untuk pembentukan fasa belum tercukupi.



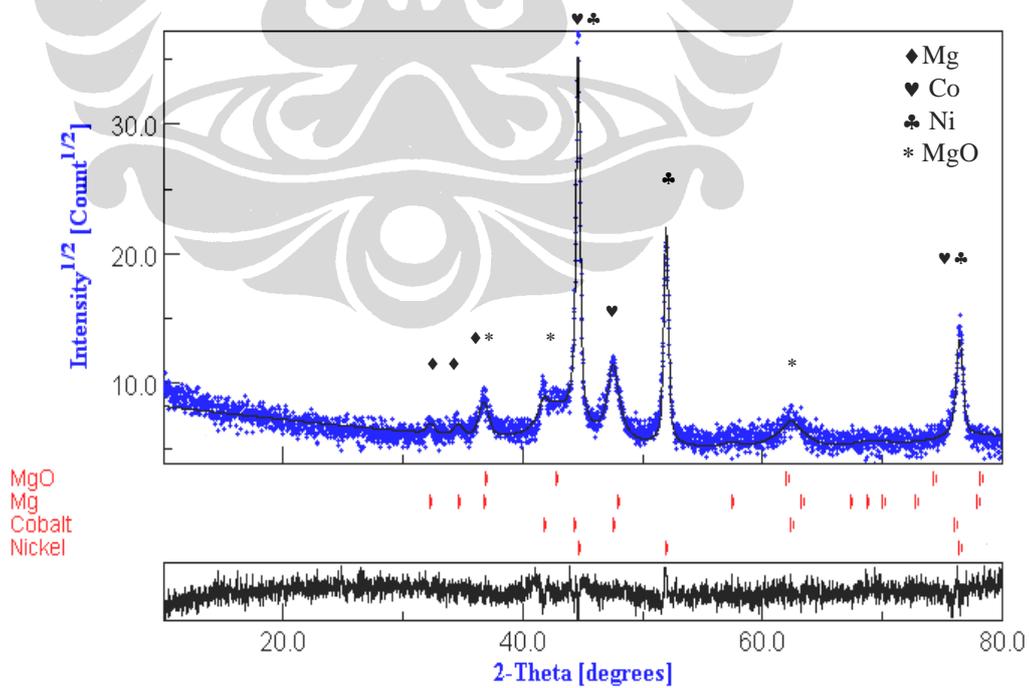
Gambar 4.12 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 15 jam.

Hasil analisa data difraksi sinar-X dengan menggunakan program MAUD setelah *milling* 20 jam diperlihatkan pada Gambar 4.13 dan setelah *milling* 40 jam diperlihatkan pada Gambar 4.14. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa fraksi volume nikel sebesar 29,75 %, kobalt 5,65 %, magnesium 16,88 %, dan MgO 47,56 %. Sedangkan fasa-fasa yang lain tidak muncul. Demikian pula hasil analisa difraksi pada *milling* selama 40 jam (diperlihatkan pada Gambar 4.7) hanya fasa Ni, Co, Mg dan MgO dengan fraksi volume nikel sebesar 25,78 %, kobalt 9,04 %, magnesium 18,27 %, dan MgO 46,90 %. Jumlah fraksi volume

yang tidak berbeda jauh antara waktu *milling* 20 jam dan 40 jam menunjukkan bahwa waktu *milling* yang optimal adalah 20 jam.



Gambar 4.13 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling selama 20 jam.



Gambar 4.14 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling selama 40 jam

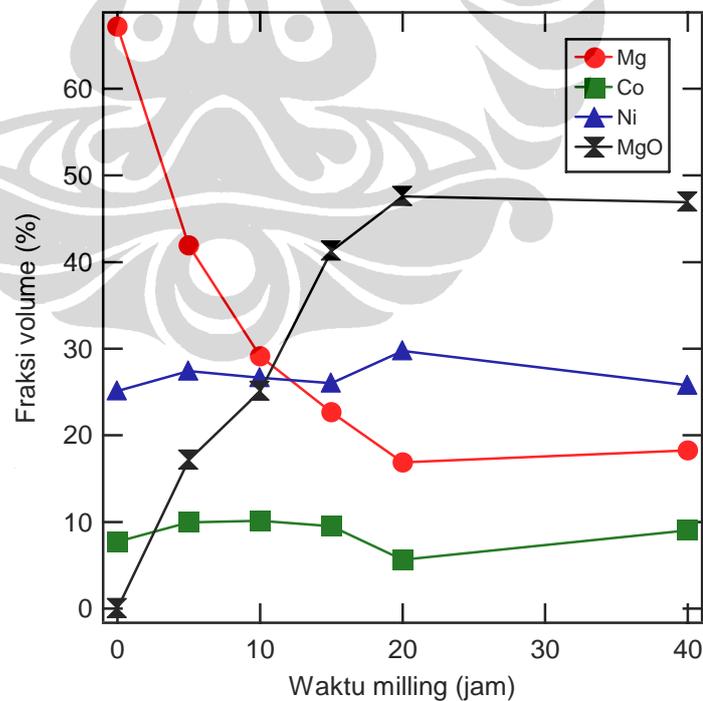
Data kualitas *refinement* ketika menganalisa difraksi sinar-X pada sampel Mg_3CoNi_2 dari berbagai waktu *milling* diperlihatkan pada Tabel 4.2 berikut:

Tabel 4.2. Data kualitas *refinement* pola difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 pada Rasio berat bola terhadap sampel 1:1 (HEM)

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

Hasil perubahan fraksi volume fasa-fasa secara keseluruhan selama proses *milling* diperlihatkan pada Gambar 4.15.



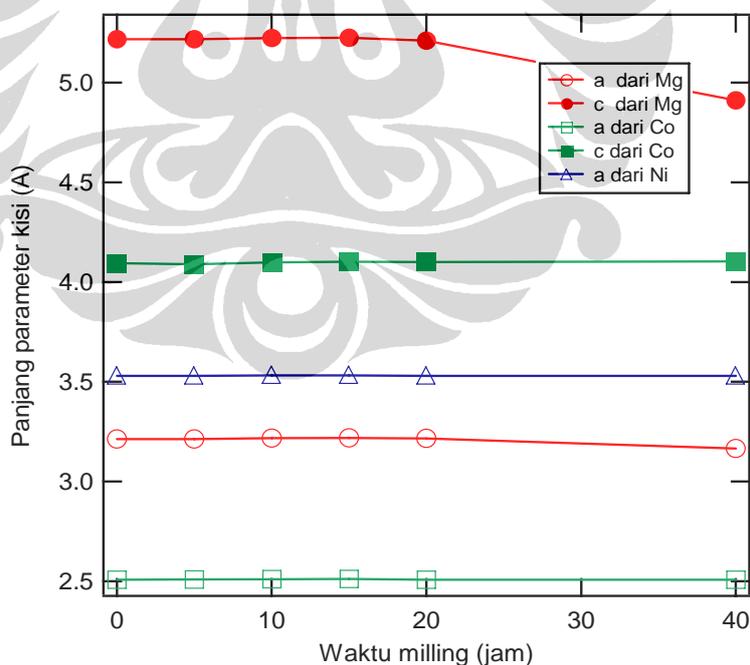
Gambar 4.15. Perubahan fraksi volume terhadap waktu *milling*

Perubahan fraksi volume yang cukup signifikan terjadi pada magnesium dari 67,18 % pada 0 jam menjadi 18,27 % pada 40 jam, sedangkan kobalt dan nikel fraksi volumenya bertambah, berturut-turut dari 7,71 % ke 9,04 % dan dari 25,113 % ke 25,78 %. Sedangkan fasa Mg_3CoNi_2 dan fasa Mg_2Ni yang merupakan fasa stabil, masing-masing terbentuk kurang dari 1 % fraksi volume sehingga dapat dikatakan belum terbentuk. Hal ini 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 [46]. Dengan memfitting secara gaussian diperoleh persamaan penurunan fraksi volume Mg terhadap waktu *milling*:

$$Mg(\%) = 15.9 + 424e^{\frac{t-34}{24}} \quad (4.1)$$

dimana t adalah waktu *milling* (jam).

Dari analisa difraksi sinar-X juga dapat diperoleh perubahan parameter kisi seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.16.



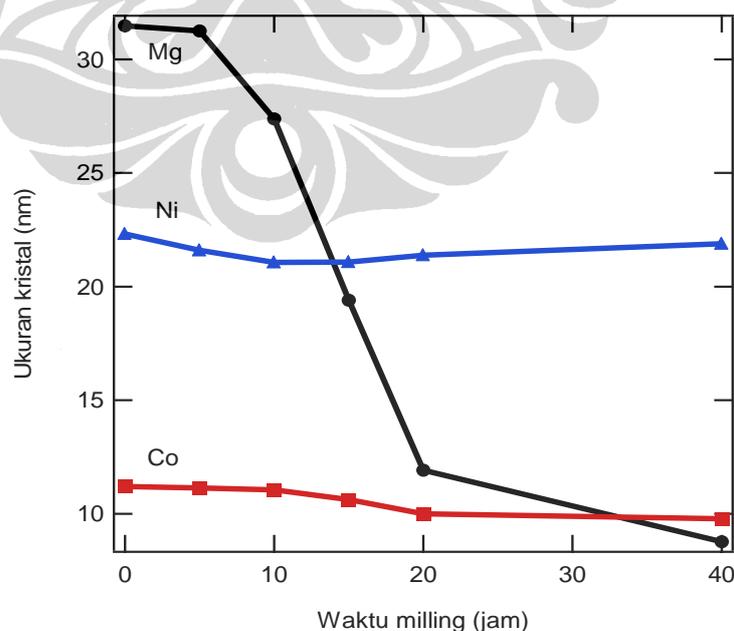
Gambar 4.16. Perubahan parameter kisi Mg,Co dan Ni terhadap waktu *milling*

Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa parameter kisi Mg, Co dan Ni hanya sedikit mengalami perubahan. Pada waktu *milling* 0 jam parameter kisi magnesium $a = 3,2135(8) \text{ \AA}$ dan $c = 5,2161(2) \text{ \AA}$ setelah dimilling selama 40 jam menjadi $a = 3,1655(9) \text{ \AA}$ dan $c = 4,9099(2) \text{ \AA}$, kobalt dari $a = 2,5085(7) \text{ \AA}$ dan $c = 4,0935(2) \text{ \AA}$ menjadi $a = 2,5085(6)$ dan $c = 4,1024(2) \text{ \AA}$ serta nikel dari $3,5298(8) \text{ \AA}$ menjadi $5,5289(8) \text{ \AA}$. 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 4.1) berikut, ukuran kristal rata-rata sampel dapat dihitung.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.1)$$

dimana D adalah ukuran kristal rata-rata, 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.

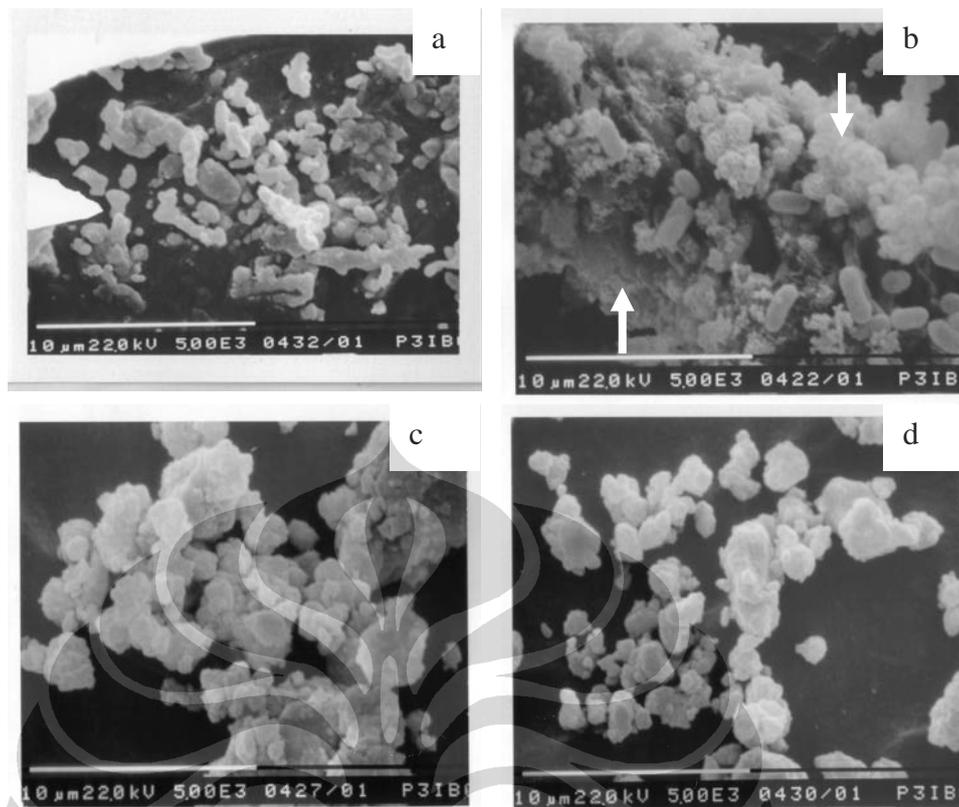


Gambar 4.17. Perubahan ukuran kristal masing-masing unsur terhadap waktu *milling*

Hasil perhitungan ukuran kristal rata-rata masing-masing unsur dengan menggunakan metode Scherrer ditunjukkan pada Gambar 4.17. 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 31 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 10 nm dan nikel dari 25 nm 23 nm. Hal ini memperkuat kesimpulan di atas bahwa magnesium lebih getas dibandingkan dengan nikel dan kobalt.

Analisa SEM

Sedangkan hasil pengamatan dengan menggunakan SEM diperlihatkan pada Gambar 4.18. Dari ukuran awal serbuk magnesium -270 mesh, serbuk kobalt -400 mesh dan serbuk nikel $< 10 \mu\text{m}$ maka dapat diketahui bahwa butiran-butiran yang terbesar adalah magnesium dan yang paling kecil adalah nikel (Gb 4.11a). Setelah *dimilling* selama 10 jam (Gb 4.11b) serbuk mengalami proses pemipihan (\uparrow) karena terjebak diantara bola-bola sehingga terjadi pengerasan. Sebagian sampel mengalami proses selanjutnya yaitu orientasi penyatuan acak (*welding orientation*) (\downarrow) yakni fragmen-fragmen membentuk partikel-partikel *equaxed* kemudian disatukan dalam arah yang berbeda dan struktur lembaran mulai terdegradasi. Pada tahap selanjutnya pada proses pemaduan mekanik adalah bahan perlahan-lahan menghalus menjadi fragmen-fragmen dan terjadi penyatuan fragmen-fragmen tersebut (Gb 4.11c dan 4.11d). Pada tahap ini struktur kristal Mg telah rusak, ditandai dengan turunnya puncak-puncak Mg (Gb 4.6 dan 4.7) dan terbentuk fasa MgO.

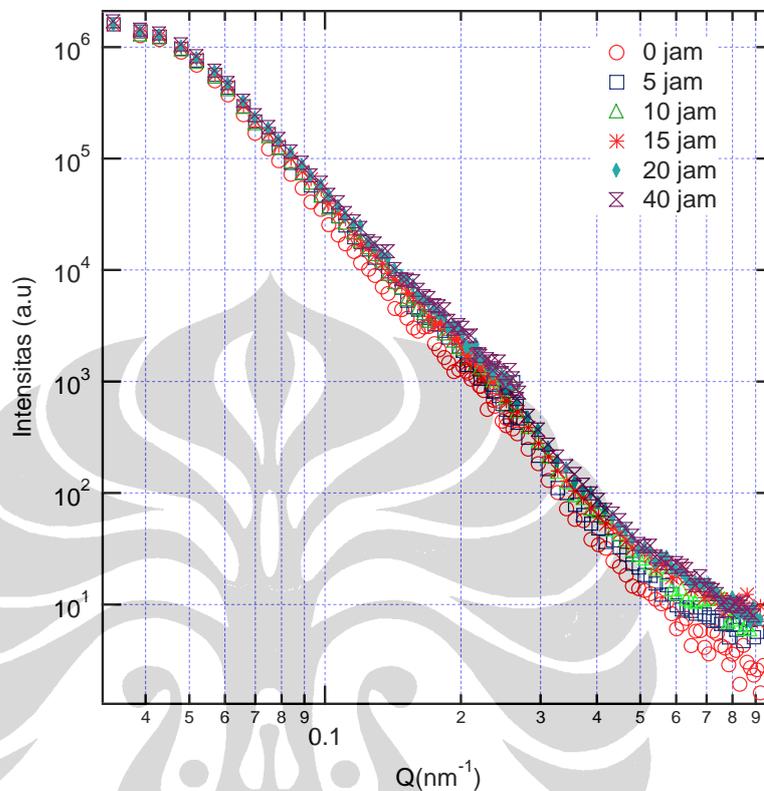


Gambar 4.18 Perubahan bentuk dan ukuran partikel paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling selama 5(a), 10(b), 15(c) dan 20 jam (d).

Analisa SANS

Seperti telah dijelaskan pada Bab III sebelumnya, bahwa intensitas hamburan yang diperoleh dengan menggunakan SANS dipengaruhi oleh faktor bentuk partikel, struktur dan kontras dari bahan uji. Profil hasil pengamatan dengan menggunakan SANS diperlihatkan pada Gambar 4.19. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa intensitas seluruh sampel berkurang dengan bertambahnya Q dan memiliki kemiringan pangkat (*power law*) 4 yang mengindikasikan bahwa hamburan didominasi oleh permukaan Porod [40] sehingga luas permukaan suatu bahan dapat dihitung [45]. Sebaliknya, intensitas hamburan bertambah dengan bertambahnya waktu *milling*. Hal ini menunjukkan bahwa luas permukaan menjadi bertambah dengan bertambahnya waktu *milling*

atau ukuran butir semakin berkurang dengan bertambahnya waktu *milling*. Hasil pengamatan dengan SANS ini memperkuat hasil pengamatan dengan SEM.

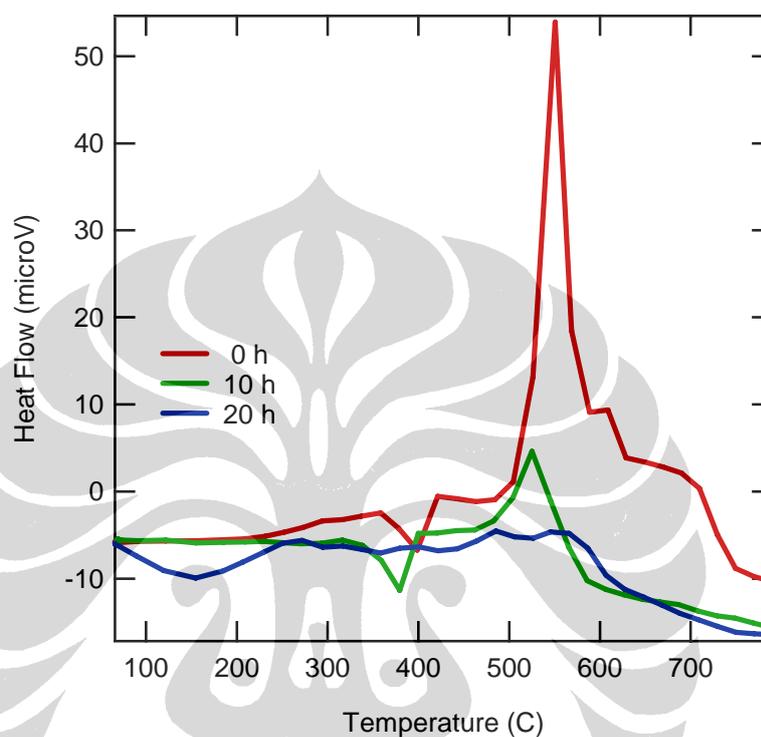


Gambar 4.19 Profil SANS paduan Mg_3CoNi_2 dengan rasio B/P=1

Analisa DTA

Hasil pengukuran dengan DTA diperlihatkan pada Gambar 4.20. Pada waktu *milling* 0 dan 10 jam tampak adanya puncak endotermik. Dari pengukuran dengan XRD di atas tampak bahwa masing-masing unsur belum mengalami perubahan struktur. Oleh karena itu puncak endotermik pada posisi sekitar $400\text{ }^\circ\text{C}$ merupakan temperatur perubahan fasa kobalt dari hcp menjadi fcc [18]. Sedangkan unsur-unsur lain tidak ada perubahan fasa. Puncak eksotermik kemungkinan temperatur reaksi $Mg \rightarrow MgO$. Pada waktu *milling* 20 jam tampak adanya puncak endotermik yang tidak tajam pada sekitar $150\text{ }^\circ\text{C}$. Ini kemungkinan terjadi penguapan air karena sampel bersifat higroskopik. Puncak endotermik di

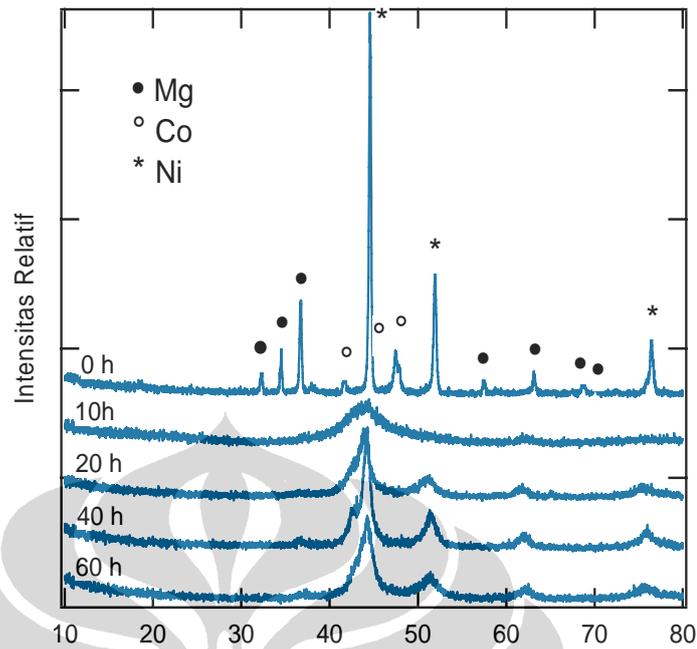
sekitar 400 °C tidak muncul lagi karena sampel sudah mengalami perubahan struktur seperti tampak pada pola XRD dimana puncak magnesium sudah mulai hilang. Perubahan pola DTA ini juga dapat menjelaskan adanya perubahan struktur pada sampel tersebut. Yakni menguatkan kesimpulan hasil pola difraksi di atas dimana terbentuk fasa baru MgO.



Gambar 4.20. Hasil pengukuran DTA pada paduan Mg_3CoNi_2

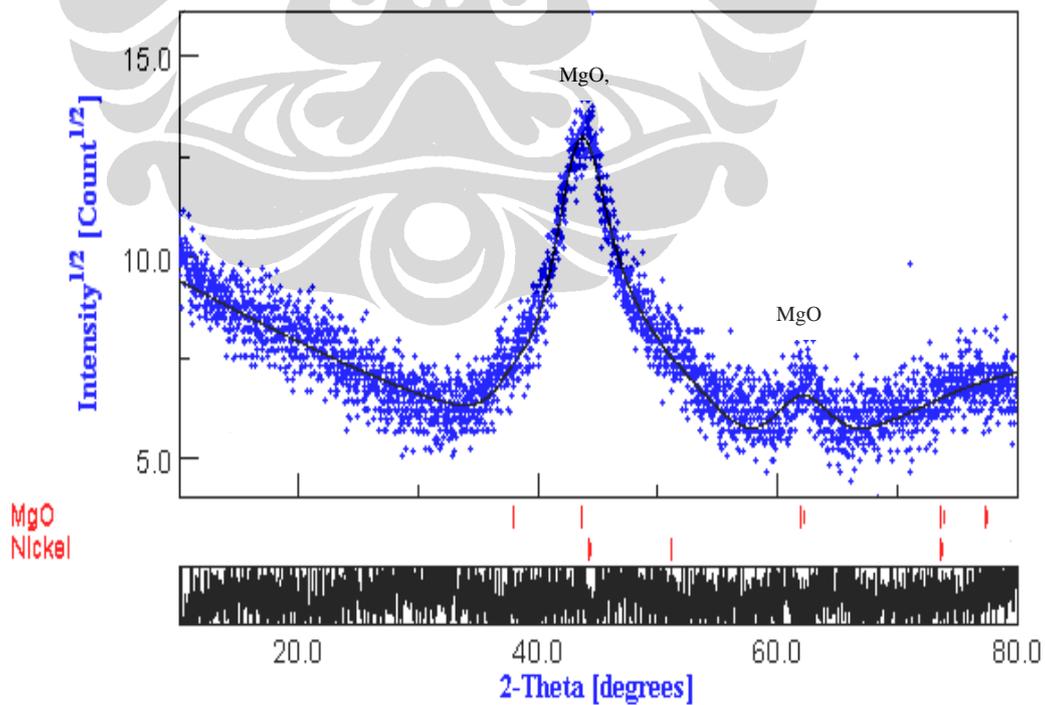
4.1.1.2 Rasio Berat Bola Terhadap Sampel 8:1

Hasil difraksi sinar-X pada paduan dengan rasio berat bola terhadap sampel 8:1 ditunjukkan pada Gambar 4.21. Pola difraksi yang puncaknya sangat lebar menandakan bahwa orientasi kristalnya sudah tidak teratur lagi atau menjadi amorf. Tetapi setelah *milling* 20 jam tampak adanya puncak-puncak baru yang menandakan adanya rekristalisasi.



Gambar 4.21. Pola difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 pada rasio B/S=8 (HEM)

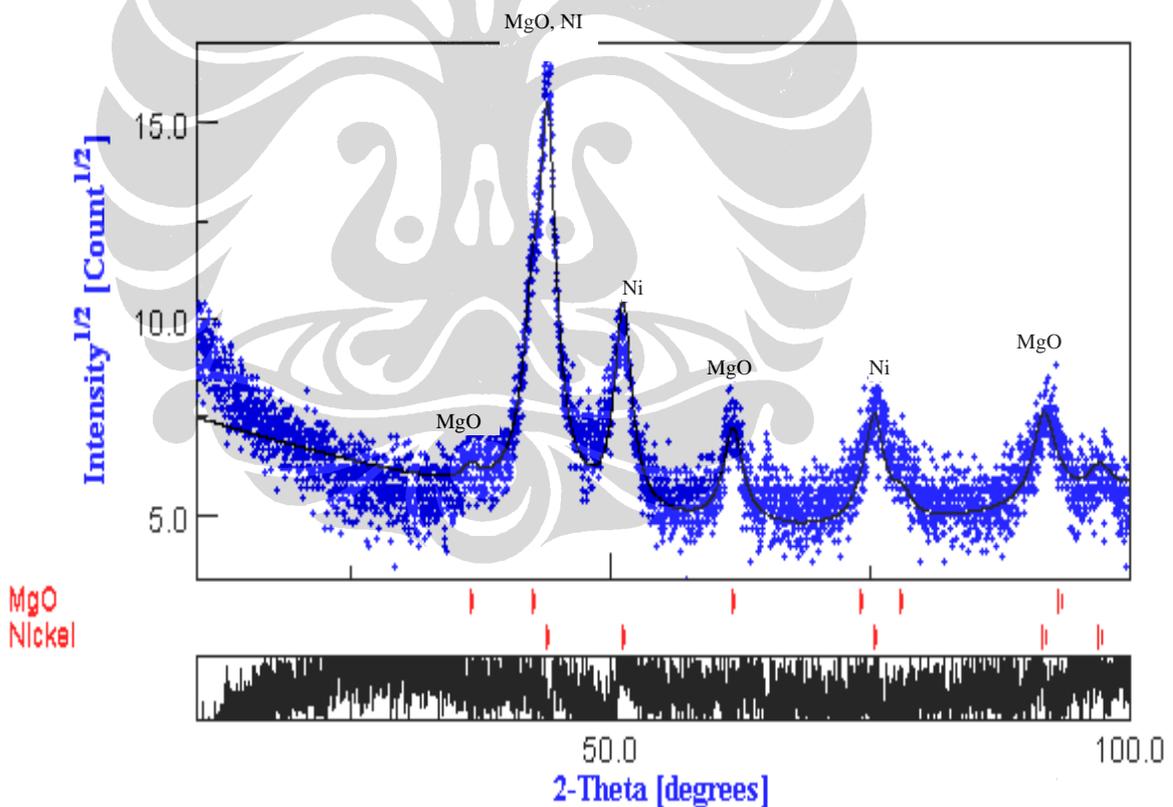
Hasil analisa difraksi sinar-x pada paduan setelah *dimilling* selama 10 jam dinerlihatkan pada Gambar 4.22.



Gambar 4.22 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 10 jam pada rasio B/S=8 (HEM)

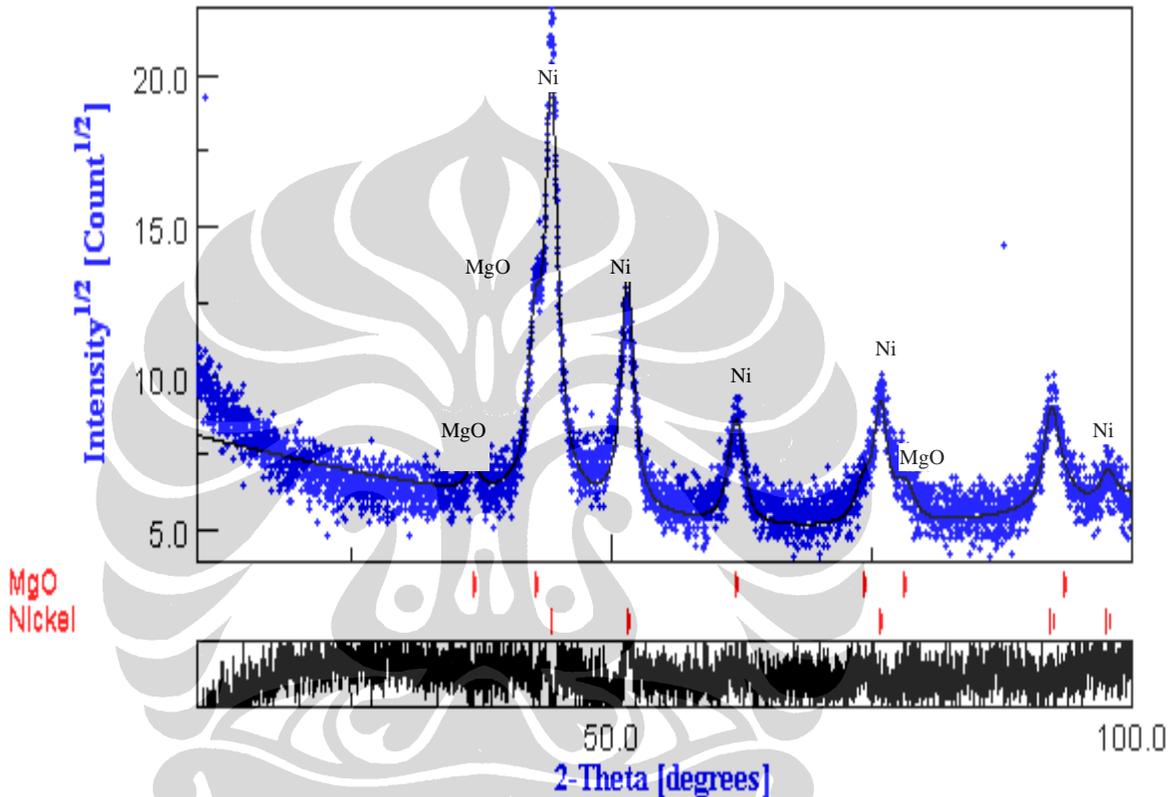
Hasil analisa menunjukkan hanya terdapat fasa Ni, dan MgO dengan fraksi volume berturut-turut sebesar 26,12 %, dan 73,88 %. Sedangkan fasa-fasa yang lain tidak muncul. Hal ini menunjukkan bahwa pada metode ini sangat mudah terjadi oksidasi karena energi tumbukan cukup besar sehingga ukuran partikel cepat menjadi lebih kecil dan ketika pengadukan oksigen menjadi lebih mudah masuk.

Hasil analisa difraksi sinar-x pada paduan setelah *dimilling* selama 20 jam diperlihatkan pada Gambar 4.23. Hasil analisa menunjukkan hanya terdapat fasa Ni, dan MgO dengan fraksi volume berturut-turut sebesar 30,08 %, dan 69,76 %. Jumlah nikel bertambah karena terjadi rekristalisasi akibat panas yang diterima terus menerus selama *milling*. Sementara energi rekristalisasi untuk kobalt belum tercukupi.



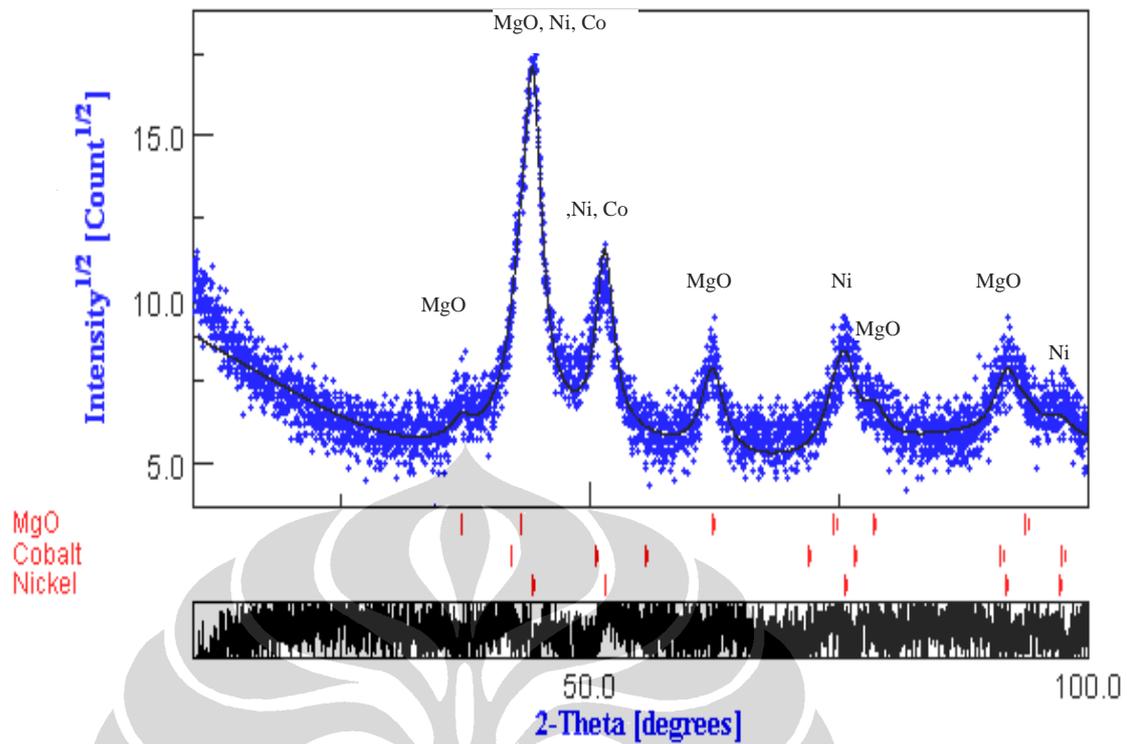
Gambar 4.23 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 20 jam pada rasio B/S=8 (HEM)

Hasil analisa difraksi sinar-x pada paduan setelah *dimilling* selama 40 jam diperlihatkan pada Gambar 4.24. Hasil analisa menunjukkan hanya terdapat fasa Ni, dan MgO dengan fraksi volume berturut-turut sebesar 43,42 %, dan 56,58 %. Jumlah nikel semakin bertambah karena terjadi rekristalisasi akibat panas yang diterima terus menerus selama *milling*.



Gambar 4.24 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang *dimilling* selama 40 jam pada rasio B/S=8 (HEM)

Hasil analisa difraksi sinar-x pada paduan setelah *dimilling* selama 60 jam diperlihatkan pada Gambar 4.25. Hasil analisa menunjukkan hanya terdapat fasa Ni, Co dan MgO dengan fraksi volume berturut-turut sebesar 46,55 %, 7,72% dan 46,28 %. Fasa kobalt muncul setelah *milling* selama 60 jam.



Gambar 4.25 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling selama 60 jam pada rasio B/S=8 (HEM)

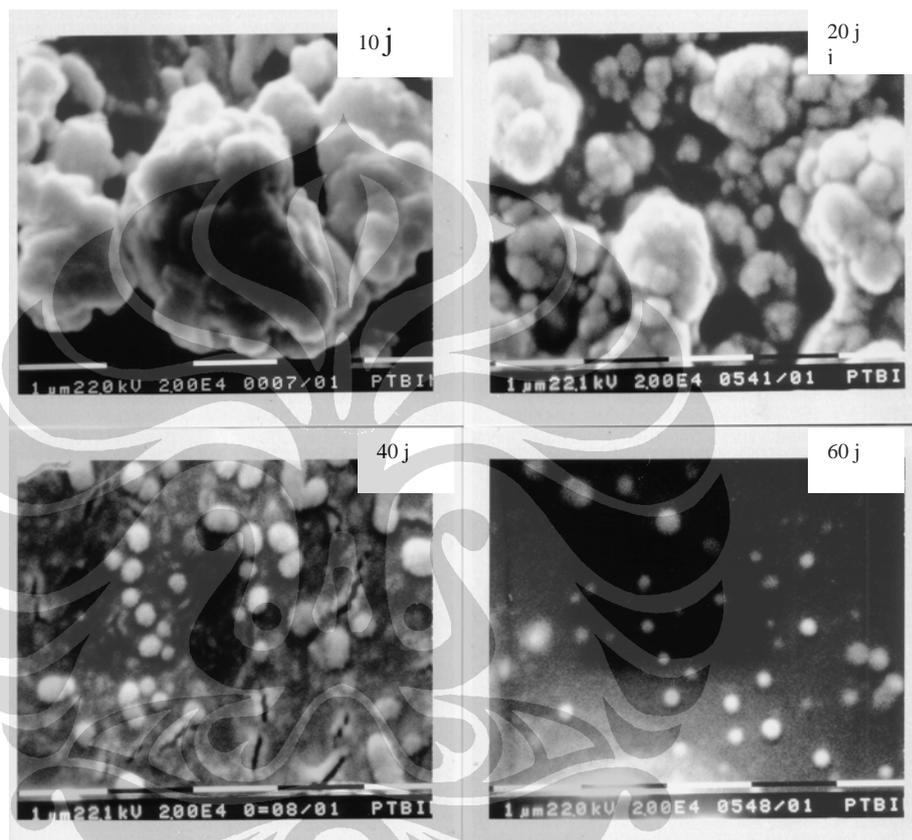
Data kualitas *refinement* dari berbagai waktu *milling* diperlihatkan pada Tabel 4.3 berikut:

Tabel 4.3. Data kualitas *refinement* pola difraksi sinar-X dari Mg_3CoNi_2 pada rasio B/S=8 (HEM)

Waktu milling (jam)	S	Rw (%)
10	1,1005	14,2704
20	1,3417	20,0198
40	1,2978	17,7610
60	1,1988	13,3526

Analisa SEM

Hasil pengamatan dengan SEM dapat dilihat pada Gambar 4.26 dan ukuran partikel diperlihatkan pada Tabel 4.4 berikut. Ukuran partikel paduan yang *dimilling* selama 60 jam menjadi 75~200 nm. Ukuran yang tidak merata ini karena pendispersian dengan menggunakan toluen kurang sempurna.



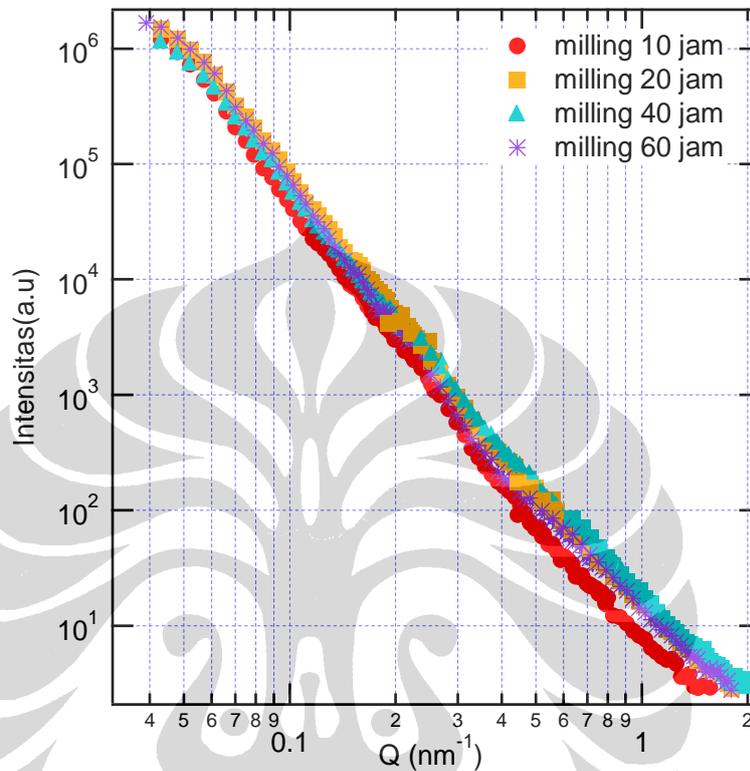
Gambar 4.26. Perubahan ukuran partikel setelah *milling* paduan Mg_3CoNi_2 pada Rasio B/S=8 (HEM)

Tabel 4.4. Ukuran partikel hasil pengamatan SEM dengan berbagai waktu *milling*

o	Waktu milling (jam)	Ukuran partikel (nm)
1	10	900
2	20	550
3	40	150 ~ 250
4	60	75 ~ 200

Analisa SANS

Profil hasil pengamatan dengan menggunakan SANS ditunjukkan pada Gambar 4.27.



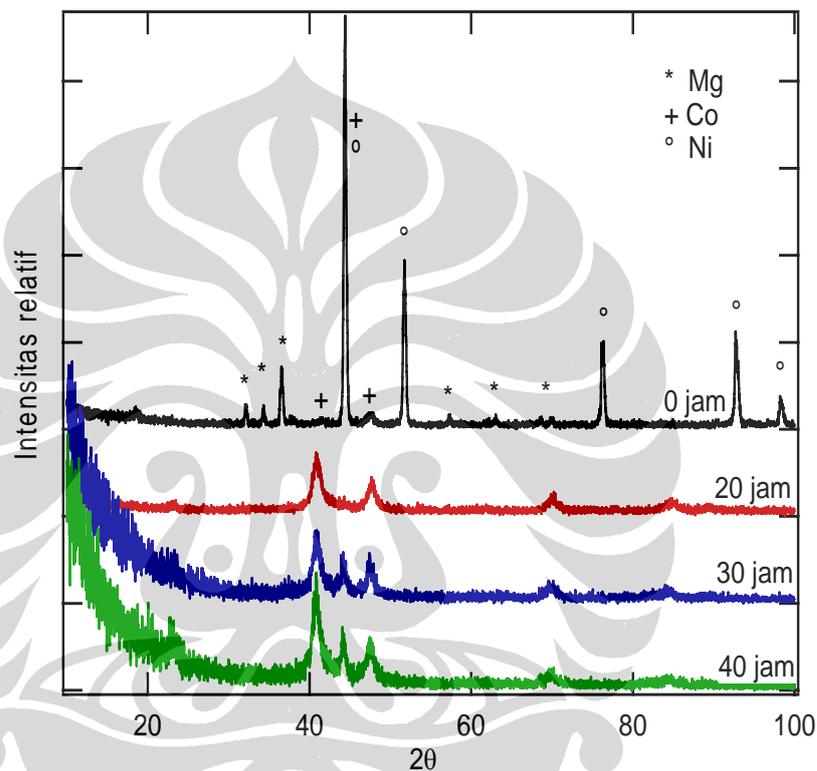
Gambar 4.27 Profil SANS paduan Mg₃CoNi₂ pada rasio B/S=8 (HEM)

Profil SANS pada rasio B/S=8 mirip dengan profil pada rasio B/P=1. Intensitas seluruh sampel berkurang dengan bertambahnya Q dan memiliki kemiringan pangkat (*power law*) 4 yang mengindikasikan bahwa hamburan didominasi oleh permukaan Porod. Intensitas hamburan sedikit bertambah dengan bertambahnya waktu *milling*, yang berarti bahwa luas permukaan menjadi bertambah dengan bertambahnya waktu *milling* atau ukuran butir semakin berkurang dengan bertambahnya waktu *milling*. Hasil pengamatan dengan SANS ini memperkuat juga hasil pengamatan dengan SEM.

4.2 PEMADUAN MEKANIK BASAH

Pada pemaduan mekanik basah ini dipergunakan rasio berat bola terhadap sampel sebesar 8:1 karena berdasarkan pengalaman pada pembuatan paduan dengan metode pemaduan mekanik kering rasio inilah yang paling optimal.

Pola difraksi sinar-X pemaduan mekanik basah ini diperlihatkan pada Gambar 4.28.

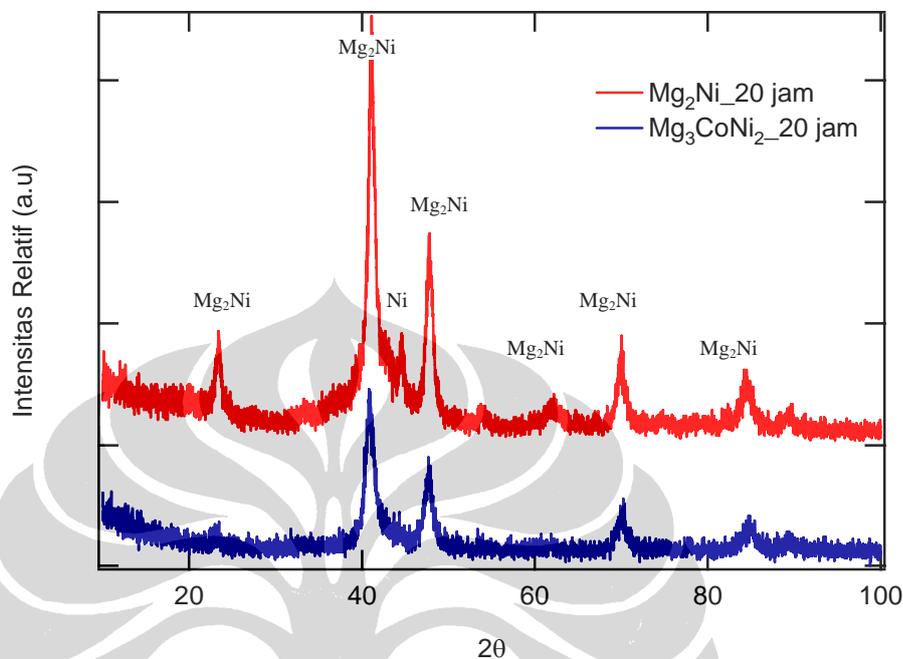


Gambar 4.28. Pola difraksi sinar-X paduan Mg₃CoNi₂ yang dibuat dengan pemaduan mekanik basah menggunakan HEM

Dari gambar pola difraksi sinar-X diatas dapat diketahui bahwa fasa-fasa awal yaitu magnesium, nikel dan kobalt sudah tidak tampak lagi. Hal ini menandakan bahwa telah terjadi pemaduan antara unsur-unsur awal. Adapun fasa-fasa yang terbentuk dan jumlahnya dapat diketahui dari hasil analisa berikut.

Gambar 4.29 adalah pola difraksi Pola difraksi sinar-X Mg₃CoNi₂ yang dimilling selama 20 jam dan paduan Mg₂Ni yang dibuat dengan metode yang sama, yaitu pemaduan mekanik basah [47]. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa Pola difraksi sinar-X antara Mg₂Ni dan Mg₃CoNi₂ menunjukkan adanya

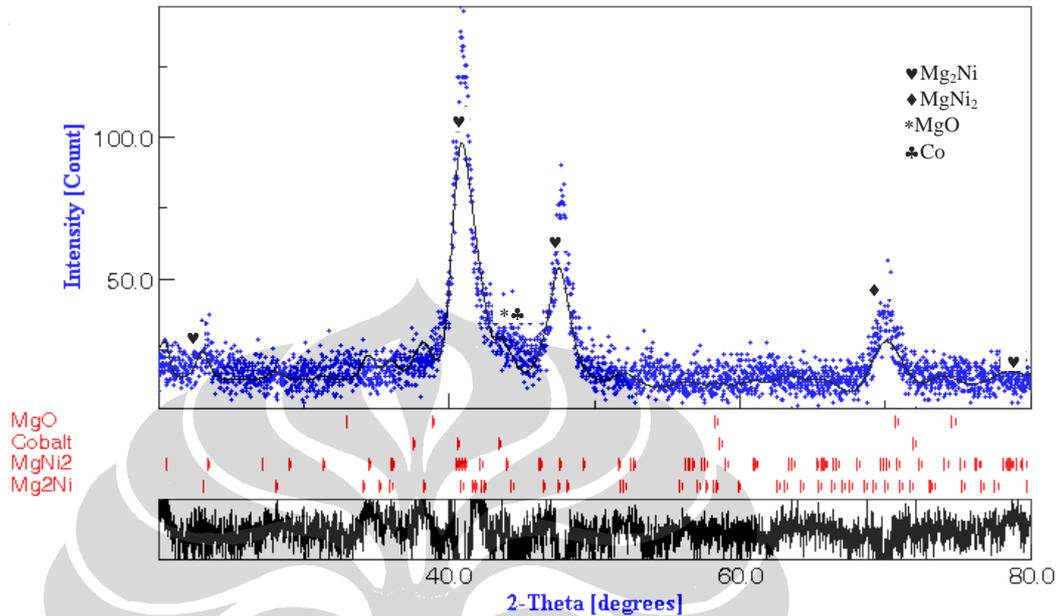
persamaan. Dari hasil analisa difraksi sinar-X di bawah ini, dugaan adanya persamaan fasa-fasa yang terbentuk pada paduan Mg_3CoNi_2 mengokohkan dugaan ini.



Gambar 4.29. Pola difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 dan Mg_2Ni yang *dimilling* selama 20 jam

Hasil analisa Gambar 4.30 diketahui bahwa fasa yang terbentuk adalah Mg_2Ni dan $MgNi_2$ dengan fraksi volume berturut-turut sebesar 67,16 % dan 31,71 %. Fasa lain seperti Mg_2Co , $MgCo_2$ dan $MgCoNi$, ketika diindeks sangat kecil sekali jumlahnya sehingga dapat diabaikan. Tidak terbentuknya fasa Mg_2Co , $MgCo_2$ dan $MgCoNi$ ini seperti yang dilaporkan oleh I Gonzalez Fernandez dkk [17], dikarenakan energi pembentukan fasa-fasa ini lebih besar dari pada yang diperlukan untuk pembentukan fasa Mg_2Ni dan $MgNi_2$. Dalam pembuatan fasa Mg-Co I Gonzalez Fernandez dkk menggunakan rasio berat bola terhadap sampel sebesar 44:1 dan waktu *milling* selama 200 jam. Selain itu, fasa Co juga tidak muncul pada analisa difraksi sinar-X tersebut. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi substitusi sebagian Ni dengan Co di dalam fasa Mg_2Ni dan $MgNi_2$. Tabel 4.5 menunjukkan perubahan parameter kisi pada $Mg_2Ni_{0,95}Co_{0,05}$, $Mg_2Ni_{0,9}Co_{0,1}$ [16] dan Mg_3Ni_2Co dari hasil perhitungan XRD. Semakin besar

jumlah Co maka parameter kisi semakin berkurang. Hal ini juga menunjukkan bahwa terjadi substitusi Co pada posisi Ni di dalam fasa Mg_2Ni dan $MgNi_2$. dikarenakan radius atom kobalt lebih kecil dari pada atom nikel.

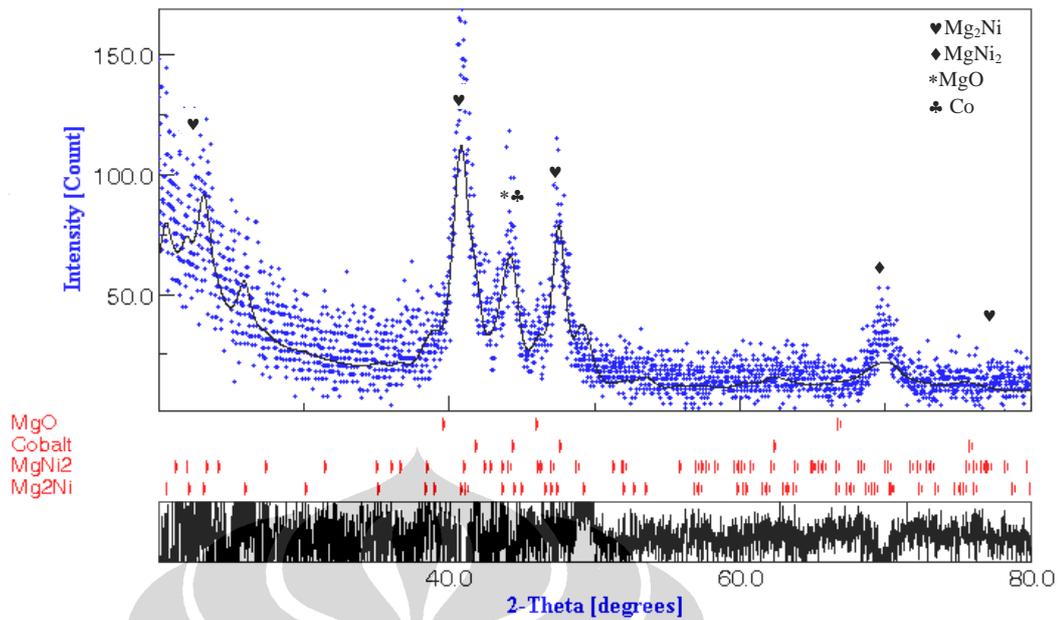


Gambar 4.30 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dibuat dengan pemaduan mekanik basah, *milling* 20 jam

Tabel 4.5 Parameter kisi dari beberapa sampel yang diperoleh dari perhitungan data XRD

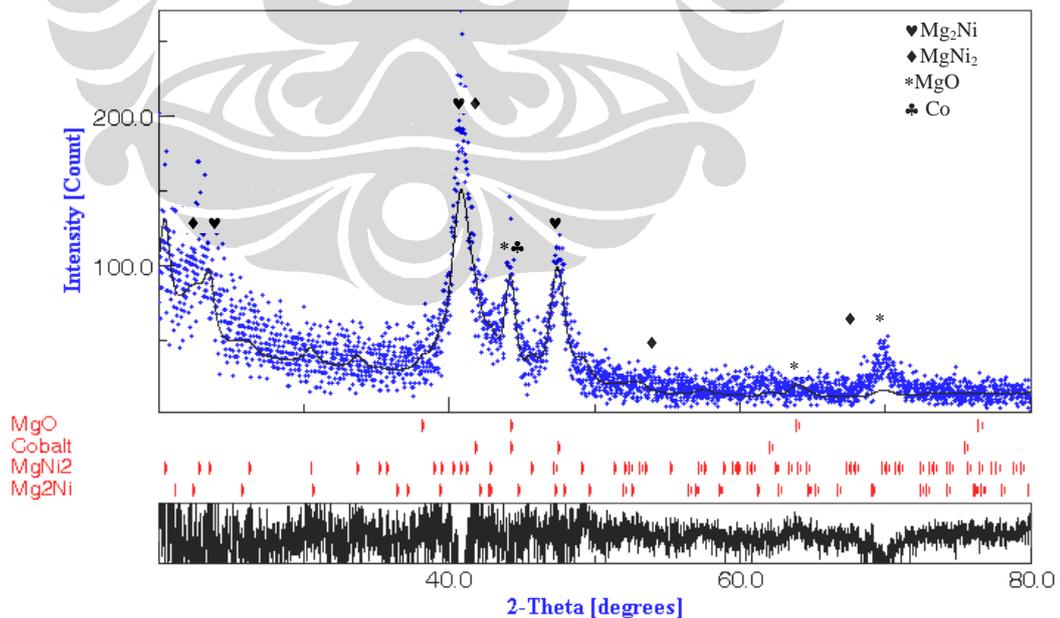
Sampel	a (Å)	c (Å)	Keterangan
Mg_2Ni	5.22	13.29	
$Mg_2Ni_{0.95}Co_{0.05}$	5.17	13.10	L.Xie dkk [16]
$Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$	5.11	12.88	L.Xie dkk [16]
Mg_3Ni_2Co	4.59	11.72	Andon

Gambar 4.31 merupakan hasil analisis difraksi sinar-x sampel yang *dimilling* selama 30 jam. Proporsi dan jenis fasa yang terbentuk pada sampel ini mengalami perubahan. Berturut-turut fraksi volume yang terjadi dari Mg_2Ni , $MgNi_2$ dan Co adalah 72,20 %, 19,94 % dan 7,52 %. Fasa Co muncul karena sebagian Co keluar dari posisi Ni karena kurang stabil dibanding dengan Ni sendiri. Akibat keluarnya Co dari Mg_2Ni maka terjadi perubahan parameter kisi dari 4,59 menjadi 4,9 Å dan dari 11,72 menjadi 13,22Å.



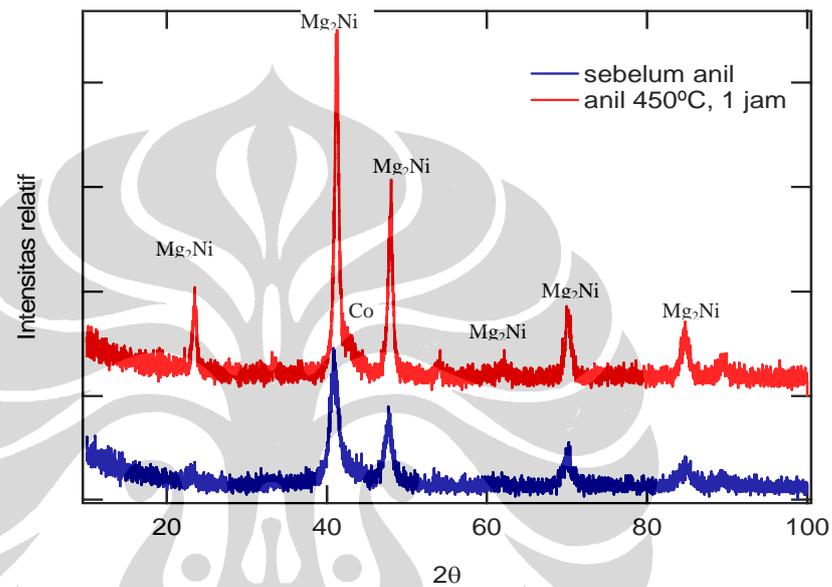
Gambar 4.31 Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dibuat dengan pemaduan mekanik basah, *milling* 30 jam

Sedangkan hasil analisa difraksi sinar-X pada paduan yang dimilling selama 40 jam ditunjukkan pada Gambar 4.32. Fraksi volume dari Mg_2Ni , $MgNi_2$ dan Co adalah 79,36 %, 11,39 % dan 9.24 %.

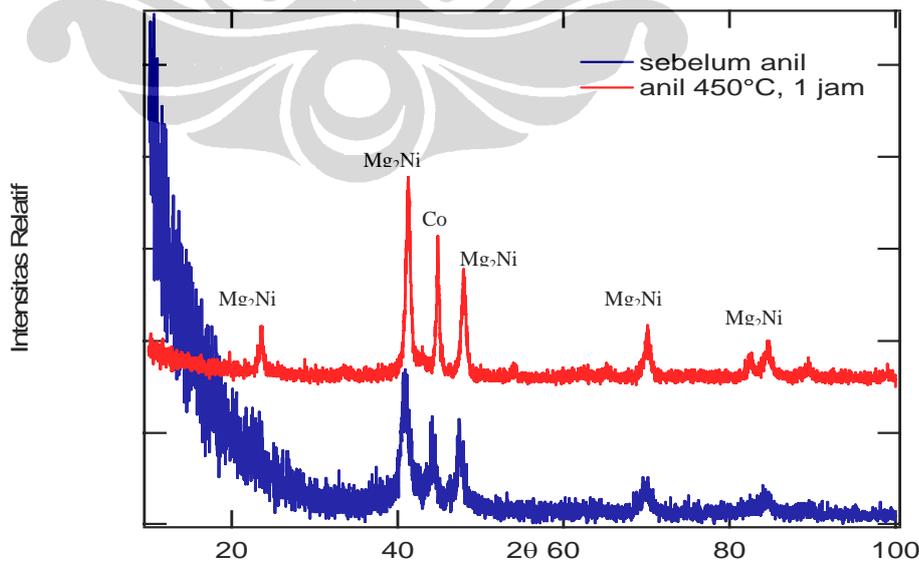


Gambar 4.32. Hasil analisa difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 yang dibuat dengan pemaduan mekanik basah, *milling* 40 jam

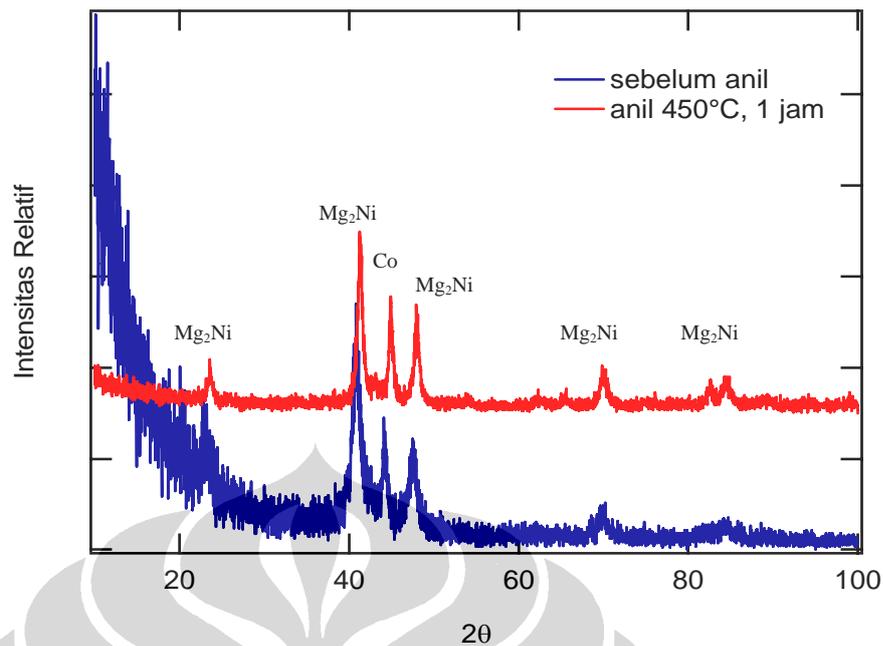
Dari hasil analisa DTA (Gb. 4.20) maka sampel kemudian dianil pada temperatur 450°C selama 1 jam untuk rekristalisasi karena fasa yang terbentuk selama *milling* merupakan campuran amorf dan kristal. Pola difraksi sinar-X paduan Mg_3CoNi_2 setelah dianil ditunjukkan Gambar 4.33 a, b dan c. Dari gambar tersebut dapat diketahui bahwa setelah anil terjadi penajaman puncak-puncak difraksi tanpa adanya puncak baru. Hal ini menambahkan keyakinan bahwa pada proses *milling* paduan Mg_3CoNi_2 fasa yang terbentuk didominasi oleh Mg_2Ni .



Gambar 4.33 a. Pola difraksi sinar-X sebelum dan sesudah anil paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling 20 jam



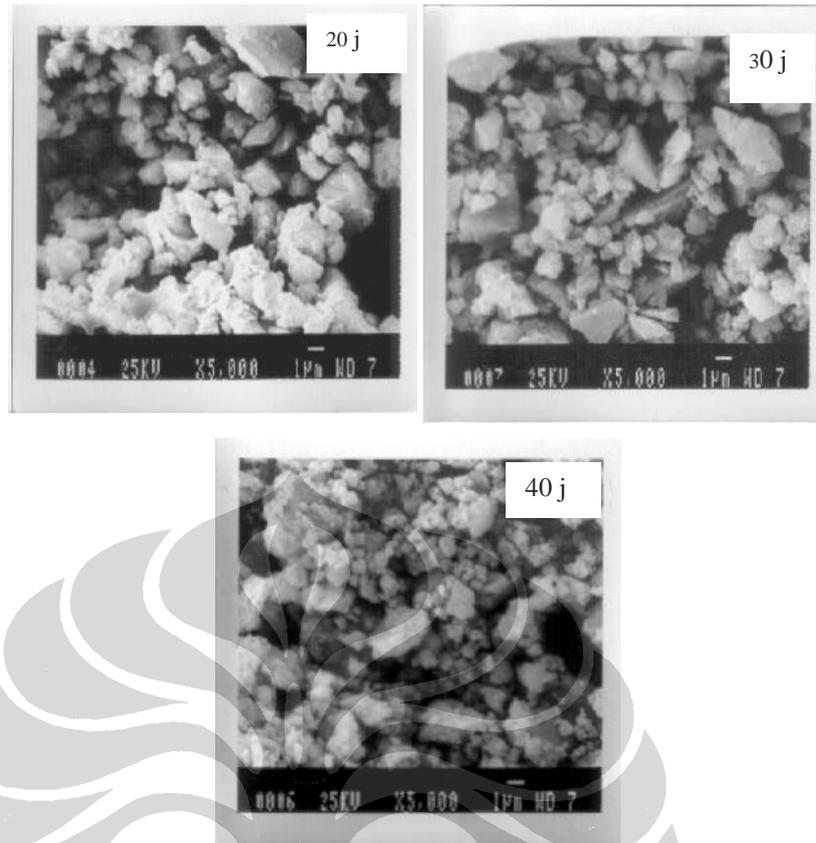
Gambar 4.33 b. Pola difraksi sinar-X sebelum dan sesudah anil paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling 30 jam



Gambar 4.33 c. Pola difraksi sinar-X sebelum dan sesudah anil paduan Mg_3CoNi_2 yang dimilling 40 jam

Analisa SEM

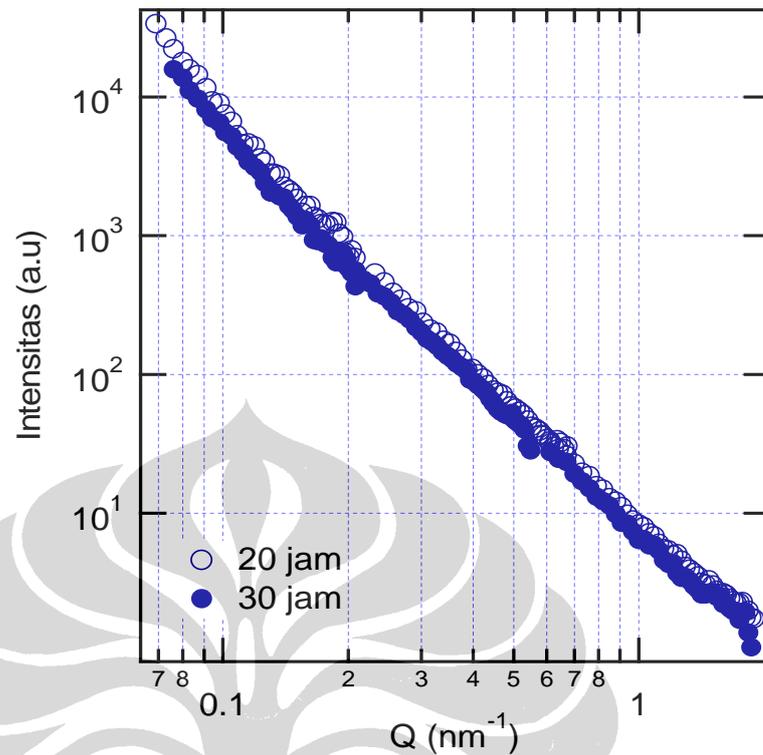
Perubahan bentuk dan ukuran partikel paduan Mg_3CoNi_2 yang dibuat dengan pepaduan mekanik basah pada berbagai waktu *milling* ditunjukkan Gambar 4.34. Dari sisi bentuk partikel, serbuk telah mengalami pemipihan selama proses *milling* tetapi dari sisi usiran partikel tidak banyak mengalami perubahan terutama sampel yang *dimilling* selama 20 dan 30 jam. Pada sampel yang *dimilling* selama 40 jam ukuran partikelnya menjadi lebih halus dan terjadi aglomerasi karena logam nikel dan kobalt memiliki sifat magnetik.



Gambar 4.34. Perubahan bentuk dan ukuran partikel paduan Mg_3CoNi_2 yang dibuat dengan pemaduan mekanik basah pada berbagai waktu *milling*

Analisa SANS

Hasil pengamatan dengan menggunakan SANS ditunjukkan pada Gambar 4.35. Profil ini memiliki kemiringan yang sama dengan pembuatan sampel rasio 1:1 maupun 8:1 pada pemaduan mekanik kering di atas, yakni sebesar pangkat 4. Tetapi intensitas sampel yang dimilling selama 20 jam dan 30 jam hampir sama. Hasil ini menguatkan hasil pengamatan dengan SEM (Gb 4.33) dimana ukuran partikelnya hampir sama.



Gambar 4.35 Profil SANS paduan Mg_3CoNi_2 pada pemaduan mekanik basah

4.3 PEMBAHASAN

Pembuatan paduan Mg_3CoNi_2 dengan metode mekanik kering mempunyai kelemahan, yaitu mudah terbentuk magnesium oksida bahkan pada energi yang lebih besar (dengan rasio B/S = 8) terbentuknya oksida ini lebih cepat dan lebih banyak dibandingkan dengan rasio B/S = 1. Oleh karena itu metode pemaduan mekanik basah merupakan salah satu cara untuk menghindari oksidasi magnesium. Walaupun pada waktu *milling* yang lebih lama, yaitu 30 dan 40 jam oksida ini muncul kembali tetapi dalam jumlah yang relatif lebih kecil dibandingkan dengan metode mekanik kering.

Fasa-fasa yang terbentuk pada pembuatan paduan Mg_3CoNi_2 ini adalah fasa Mg_2Ni dan fasa MgNi_2 . Fasa lain yang mungkin dari bahan dasar Mg, Co dan Ni adalah Mg_2Co , MgCo_2 , $\text{Mg}_3\text{Co}_2\text{Ni}_4$ dan MgCoNi tidak terbentuk dikarenakan

mekanisme dan energi yang diperlukan berbeda dengan pembentukan fasa Mg_2Ni dan fasa $MgNi_2$. Walaupun begitu fasa Mg_2Ni yang merupakan fasa yang mampu menyerap hidrogen ini memiliki parameter kisi yang lebih kecil (Tabel 4.6) dari fasa Mg_2Ni murni karena adanya substitusi Co pada posisi Ni. Pada perlakuan anil menguatkan dominasi fasa Mg_2Ni ini.

