

Synthesis and Characterization Nanomagnetite by Co-precipitation

Rahimah^{a*}, Ahmad Fadli^a, Yelmida^a, Nurfajriani^b, Zakwan^c

^a*Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Riau Jl. HR. Subrantas km. 12, 5 Simpang Baru, Pekanbaru, 28293*

^b*Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Medan, Jalan Willem Iskandar, Medan 20221 Indonesia*

^c*Program Studi Teknologi Pengolahan Hasil Perkebunan, STIPER Agrobisnis Perkebunan, Jalan Willem Iskandar, Medan 20222 Indonesia*

*Email: rahimah29@yahoo.com

ABSTRACT

Magnetite (Fe_3O_4) nanoparticles becomes a new innovation that gets attention of biomedicine scientists. Magnetite can be applied to cancer treatment as a drug carrier because it's good biocompatibility and very low toxicity. The aim of this study was to determine the effect of temperature and retention time on the magnetite particle characteristics prepared by co-precipitation method. The first, $FeCl_3$ and $FeCl_2$ with 2:1 mole ratio were reacted with 10% NH_4OH at 40 - 80°C temperatures during 1 - 30 minutes in a beaker glass. Subsequently, the precipitate was separated using filter paper and it dried into air oven at 100°C. The characteristic of obtained magnetite powder were determined using XRD and SEM. From XRD pattern indicates that magnetite formed at all temperatures with crystallite diameter in the range of 7-13 nm. The SEM results indicate the agglomeration of the magnetite particles with size in the range of 1.37 to 1.72 μm . In the other hand, the higher of temperature and retention time will make the agglomeration of the particles become more uniform. The increasing of temperature and the retention time will increase the magnetite crystallinity level.

Keyword : drug delivery, co-precipitation, magnetite

I. Pendahuluan

Kanker merupakan salah satu penyakit yang sangat mematikan. Berdasarkan data GLOBOCAN (*Global Cancer Incidence, Mortality and Prevalence*), International Agency for Research on Cancer (LARC), diketahui bahwa pada tahun 2012 terdapat 14.067.894 kasus baru kanker dan 8.201.575 kematian akibat kanker di seluruh dunia

(International Agency for Research on Cancer, 2012). Penanganan kanker seperti kemoterapi dapat memberikan efek samping terhadap penderita kanker yaitu tidak hanya mematikan sel kanker tetapi juga dapat memberikan efek negatif terhadap sel sehat. Untuk itu dikembangkan suatu metode yang lebih efisien yang dapat menghantarkan senyawa obat langsung ke target terapi.

Nano drug delivery merupakan metode penghantaran senyawa obat langsung ke target terapi dimana prinsipnya adalah mengkonjugasikan obat ke nanopartikel sebagai *drug carrier* yang kemudian disuntikkan ke vena. Selanjutnya, *nano drug delivery* yang bersifat superparamagnetik dikendalikan dengan medan magnet external menuju sel target. *Nano drug delivery* juga bertujuan untuk mengurangi potensi kelebihan dosis obat serta menjaga konsentrasi obat dalam jangka waktu yang telah ditetapkan (Martien *et al.*, 2012).

Material yang saat ini tengah dikembangkan sebagai *drug delivery* yaitu magnetit (Mahmoudi dkk, 2009). Magnetit ialah senyawa kimia anorganik dengan rumus Fe_3O_4 yang mengandung baik ion Fe^{+2} maupun Fe^{+3} dan terkadang dirumuskan sebagai $FeO.Fe_2O_3$. Salah satu ciri magnetit yaitu berwarna hitam, bersifat *non-toxic*, biokompatibel, memiliki medan koersivitas yang tinggi dan dalam ukuran nanopartikel bersifat superparamagnetis. Sifat magnetit tersebut membuat magnetit dapat dimanfaatkan dalam banyak aplikasi.

Dalam bidang biomedis, magnetit tidak hanya dapat dimanfaatkan sebagai *drug delivery*, tetapi juga dapat dimanfaatkan sebagai agen pencerah pada MRI (*Magnetic Resonance Imaging*) dan *hyperthermia* untuk terapi kanker. Hal ini dikarenakan sifat magnetit yang memiliki solubilitas tinggi dalam air dan superparamagnetis yang membuat magnetit dapat dikendalikan dengan medan magnet eksternal menuju sel target dan mampu dipisahkan dari lingkungan sel kanker dengan menggunakan medan magnet luar setelah *radiotherapy* (Meidanchi dkk, 2014) serta *non-toxic* sehingga tidak berbahaya bagi pengguna (Mohapatra dkk, 2010). Untuk dapat dimanfaatkan sebagai *drug delivery*, ukuran magnetit haruslah sebesar 10 nm - 200 nm (Winarti, 2013). Dengan demikian perlu diketahui morfologi partikel dan ukurannya dalam proses sintesa magnetit.

II. Metodologi Penelitian

Bahan baku penelitian ini terdiri dari $FeCl_2.4H_2O$ dan $FeCl_3.6H_2O$, NH_4OH 25%, akuades sebagai pembersih. Peralatan yang digunakan pada sintesa magnetit antara lain neraca analitik, oven, gelas piala, buret, gelas ukur, labu ukur, botol sampel, magnetik bar dan *aluminium foil*.

Karaktersasi partikel magnetit ditentukan dengan difraktometer sinar-X (XRD) dan SEM (*Scanning Electron Microscope*).

2.1 Sintesis nanomagnetit

Magnetit disintesis menggunakan metode kopresipitasi. $FeCl_3.6H_2O$ dan $FeCl_2.4H_2O$ dengan perbandingan 2:1 masing-masing dilarutkan didalam 100 mL akuades, lalu kedua larutan dicampurkan hingga homogen dan dipanaskan hingga variasi suhu tercapai selama 10 menit sambil diaduk.

Setelah dipanaskan larutan ditambahkan NH_4OH 10% sebanyak 20 ml sedikit demi sedikit sambil terus diaduk menggunakan *magnetic stirrer* hingga pH mencapai 10. Selanjutnya cairan dan endapan (presipitat) dipisahkan dengan cara mendekatkan magnet eksternal pada bagian bawah botol sampel sehingga endapan tertahan dan cairan dikeluarkan secara dekantasi.

Presipitat yang telah dipisah lalu dibilas menggunakan akuades sebanyak 3 kali untuk menghilangkan sisa reaktan. Presipitat dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 2 jam. Kemudian dilakukan penelitian selanjutnya dengan variasi suhu reaksi yaitu 40, 60, dan 80°C pada variasi waktu 1, 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 menit.

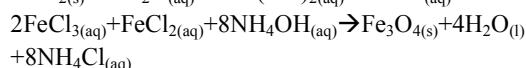
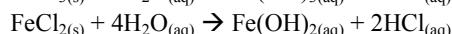
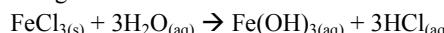
Magnetit yang telah disintesis kemudian dianalisa dengan XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk mengetahui komposisi dan kristalinitas terkandung didalam magnetit dan serta data dari XRD tersebut dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal magnetit. Morfologi dari magnetit dianalisa dengan SEM (*Scanning Electron Microscope*).

III. Hasil dan Pembahasan

Sintesa dilakukan menggunakan prekursor *Ferrous Chloride Tetrahydrate* ($FeCl_2.4H_2O$) dan *Ferric Chloride Hexahydrate* ($FeCl_3.6H_2O$) mengacu pada metode yang digunakan oleh Peternele *et al.* (2014) serta NH_4OH sebagai bahan presipitan untuk menghasilkan ukuran nanomagnetit yang lebih seragam dan baik untuk aplikasi drug delivery (Peternele *et al.*, 2014).

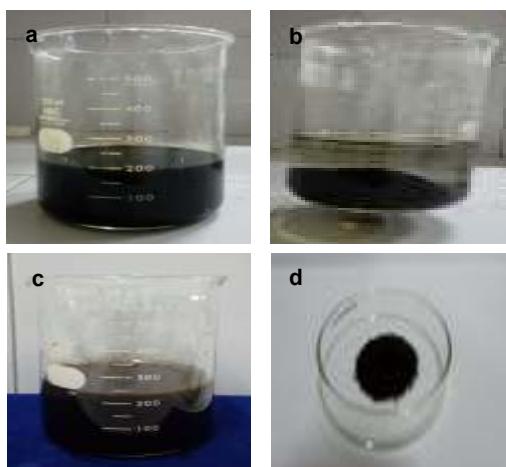
$FeCl_3.6H_2O$ digunakan sebagai sumber ion Fe^{+3} dan $FeCl_2.4H_2O$ sebagai sumber ion Fe^{+2} karena ion *ferrous* dan ion *ferric* menjadi dasar dari sintesa kristal Fe_3O_4 . Pembentukan partikel nano dengan cara kopresipitasi dari larutan ini dilakukan melalui pengendapan dengan NH_4OH yang akan memberikan suasana basa dalam sistem larutan.

Dimana keadaan basa tersebut mendukung terbentuknya endapan (Cheng *et al.*, 2010). Reaksi sebagai berikut:



Secara stoikiometri, Kristal nanomagnetit terbentuk dari Fe^{+3} dan Fe^{+2} dengan perbandingan 2:1. FeCl_3 yang digunakan untuk mensintesis nanomagnetit dengan metode kopresipitasi ini sebesar 0,015 mol yang akan membentuk 0,0075 mol Fe_3O_4 .

Endapan oksida besi yang dihasilkan berwarna hitam pekat, yang mengindikasikan terbentuknya nanopartikel oksida besi Fe_3O_4 (Kazeminezhad & Mosivand., 2014). Selain berwarna hitam, endapan ini juga merupakan partikel magnetit yang terbukti dapat berinteraksi dengan medan magnet. Endapan (presipitat) berwarna hitam akan terbentuk dengan segera saat larutan hasil reaksi pertama dicampur dengan larutan basa. Reaksi pembentukan yang cepat ini yang menjadi penyebab partikel Fe_3O_4 berukuran nano (Sholihah., 2010).



Gambar 1. Magnetit hasil sintesis dengan metode kopresipitasi

Endapan terdispersi stabil dalam pelarut air (Gambar 1.a). Sifat ini sangat diharapkan dalam pengembangan *drug delivery*. Adanya NH_4OH yang memiliki gugus $-\text{OH}$ pada permukaan nanopartikel menjadikan nanopartikel tersebut bersifat hidrofilik dan bermuatan negatif. Nanopartikel yang bersifat hidrofilik dan bermuatan negatif memiliki waktu tinggal yang

lebih lama dalam aliran darah (bioavailabilitas tinggi) karena bersesuaian dengan sifat protein plasma yang juga bersifat hidrofilik dan bermuatan negatif.

Pada umumnya fagositosis akan terjadi pada partikel-partikel non polar (hidrofobik) dan bermuatan positif karena dianggap sebagai zat asing bagi tubuh (Winarti., 2013). Ketika didekatkan dengan medan magnet luar, endapan yang terdispersi dalam air berinteraksi dengan magnet dan tertarik sempurna setelah 55 detik (Gambar 1.b). Endapan kembali terdispersi dalam air ketika medan magnet dijauhkan (Gambar 1.c). Hal ini menunjukkan bahwa endapan hitam tersebut adalah partikel magnetit yang memiliki sifat paramagnetit.

Menurut Teja dan Koh (2009), magnetit memiliki pigmen berwarna hitam sehingga dikenal sebagai besi oksida hitam. Sedangkan oksida besi seperti hematit, maghemit dan geotit memiliki ciri lain yaitu berwarna merah, cokelat dan kuning. Dari hasil penelitian ini terlihat pada (Gambar 1.d) serbuk yang dihasilkan yaitu serbuk yang berwarna hitam pekat yang menandakan ciri khas dari magnetit (Fe_3O_4).

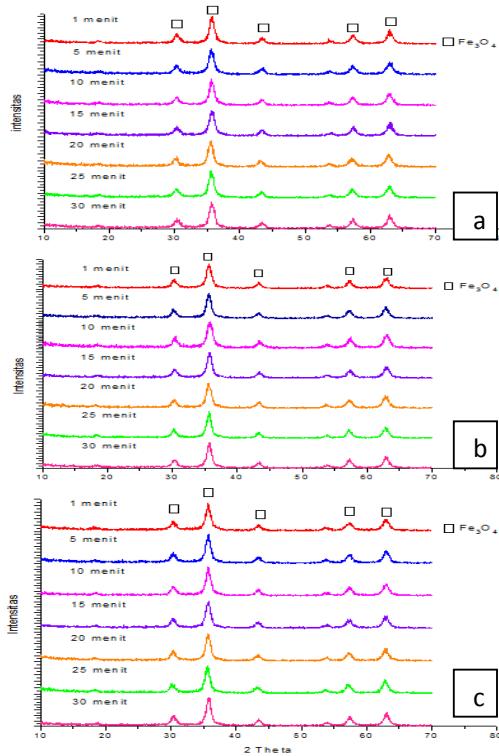
3.1 Pengaruh Suhu dan Waktu Sintesis terhadap Komposisi dan Kristalinitas

Pada ketiga variasi suhu tersebut endapan hitam telah terbentuk sejak menit pertama. Endapan yang dihasilkan pada 1, 5, 10, 15, 20, 25, dan 30 menit waktu sintesis menunjukkan ciri magnetit yang baik yaitu berwarna hitam pekat dan mampu berinteraksi dengan medan magnet.

Hal ini menunjukkan bahwa sintesis partikel nanomagnetit telah berhasil dilakukan dengan menggunakan metode kopresipitasi. Difraktogram sinar-X pada Gambar 4.2 menunjukkan bahwa nanopartikel yang dihasilkan terdiri atas satu senyawa murni. Hal ini mengindikasikan bahwa metode kopresipitasi yang dilakukan pada eksperimen ini memiliki kinerja dan selektivitas yang baik dalam mensintesis satu jenis nanopartikel. Selain itu, proses pencucian dan pengeringan pada tahap akhir proses sintesis telah berhasil menghilangkan sisa-sisa reaktan yang masih tertinggal pada nanopartikel.

Pada suhu 40°C, magnetit telah berhasil terbentuk sejak dari menit pertama reaksi yang ditunjukkan dengan pola difraktogram yang

menyamai pola difraktogram standar ICSD 01-076-7171 dengan intensitas tertinggi pada 2θ 30.28° ; 35.67° ; 43.36° ; 57.36° ; dan 62.99° . Pada suhu 60°C dan 80°C nanomagnetit telah terbentuk sejak dari menit pertama yang dibuktikan dengan puncak-puncak yang dihasilkan pada (Gambar 2) bersesuaian dengan puncak-puncak standar magnetit ICSD 01-076-7171.



Gambar 2. Difraktogram sampel hasil sintesis selama 30 menit pada suhu 40°C (a), 60°C (b), 80°C (c)

Hal ini menunjukkan bahwa kristal magnetit telah terbentuk pada semua hasil sintesis magnetit. Berdasarkan nilai indeks Miller (h k l) yang merupakan kombinasi angka genap seluruhnya atau ganjil seluruhnya (Lampiran 2), Fe_3O_4 merupakan kristal dengan struktur kubus berpusat muka (FCC). Hal ini dibuktikan pula dengan nisbah $\sin^2\theta$ pada puncak ke-dua yang bernilai 0,5.

Peningkatan kristalinitas dari nanopartikel ditandai dengan peningkatan intensitas puncak yang terlihat pada difraktogram. Pada penelitian dengan variasi suhu 40, 60 dan 80°C ini, semakin tinggi suhu, difraktogram yang dihasilkan menunjukkan adanya kecenderungan pada

peningkatan intensitas puncak walaupun peningkatannya tidak terlalu signifikan.

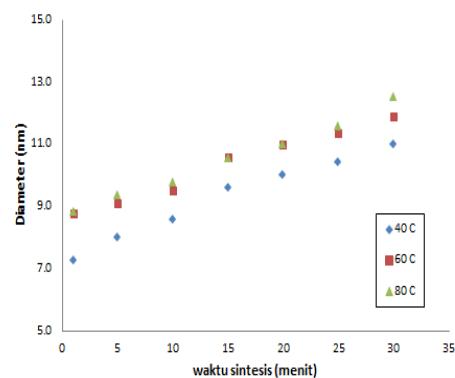
3.2. Pengaruh Suhu dan Waktu Reaksi terhadap Ukuran Kristal

Pada penelitian ini ukuran kristal partikel ditentukan dengan menggunakan persamaan Scherrer (persamaan 1) yang dimodifikasi. Menurut Monshi *et al.* (2012), pada aplikasi persamaan Scherrer terdapat kesalahan sistematis. Kesalahan ini dapat diminimumkan dengan memodifikasi persamaan Scherrer yaitu dengan merubah bentuk persamaan Scherrer ke dalam bentuk Logaritmik, sebagaimana yang ditampilkan pada persamaan 2.

$$\beta = \frac{\kappa \lambda}{D \cos \theta} = \frac{\kappa \lambda}{D} \cdot \frac{1}{\cos \theta} \quad \dots \dots \dots (1)$$

$$\ln \beta = \ln \frac{K\lambda}{P \cos \theta} = \ln \frac{K\lambda}{P} + \ln \frac{1}{\cos \theta} \dots \dots \dots (2)$$

Jika diplotkan hasil $\ln \beta$ terhadap $\ln (1/\cos \theta)$ kemudian dari persamaan akan diperoleh intersep $\ln K\lambda/D$. Nilai K dan λ telah diketahui yaitu $K = 0,9$ karena kristal magnetit berbentuk kubus dan $\lambda = 0,1592$ nm yaitu panjang gelombang Cu yang diradiasikan ke dalam bahan krsital. Kemudian dari eksponen intersep $\ln K\lambda/D$ serta nilai K dan λ , maka diameter krsital (D) dapat ditentukan. Menurut Peng Cao *et al* (2001) ukuran kristal akan dipercepat pertumbuhannya seiring dengan naiknya temperatur. Hubungan waktu reaksi terhadap diameter kristal pada suhu 40, 60 dan 80°C diperlihatkan pada Gambar 3.



Gambar 3. Grafik hubungan waktu sintesis terhadap diameter kristal

Berdasarkan Gambar 3, diameter kristal yang dihasilkan pada 1 menit pertama sintesis pada suhu 40°C sebesar 7,28 nm dan mengalami peningkatan ukuran menjadi 8,03 nm pada saat 5 menit waktu sintesis. Pada waktu 10 menit sintesis peningkatan ukuran tidak terlalu besar hanya sekitar 0,58 nm yaitu sebesar 8,61 nm kemudian meningkat lebih signifikan yaitu dua kali lipat peningkatan ukuran dari sebelumnya yaitu meningkat 1,02 nm menjadi 9,63 nm. Semenatare itu peningkatan ukuran diameter pada waktu berikutnya (20, 25, dan 30 menit) tidak terlalu signifikan yaitu rata-rata bertambah sekitar 0,4 nm. Begitu juga pada suhu 60 dan 80°C, ukuran kristal magnetit yang terbentuk terus meningkat seiring dengan bertambahnya waktu sintesis. Tetapi apabila dibandingkan ukuran kristal akhir (30 menit) yang dihasilkan pada suhu 40°C, 60°C dan 80°C terjadi perbedaan. Semakin tinggi suhu semakin besar ukuran kristal magnetit yang terbentuk yaitu 11,02 nm, 11,90 nm, dan paling besar yaitu 12,51 nm.. Hal ini mengindikasikan adanya perbedaan pertumbuhan kristal pada ketiga suhu dan variasi waktu sintesis. Semakin tinggi suhu reaksi, ukuran kristal magnetit yang terbentuk semakin besar. Hal yang sama dengan pengaruh waktu sintesis. Semakin lama waktu sintesis, ukuran kristal magnetit yang terbentuk juga semakin besar.

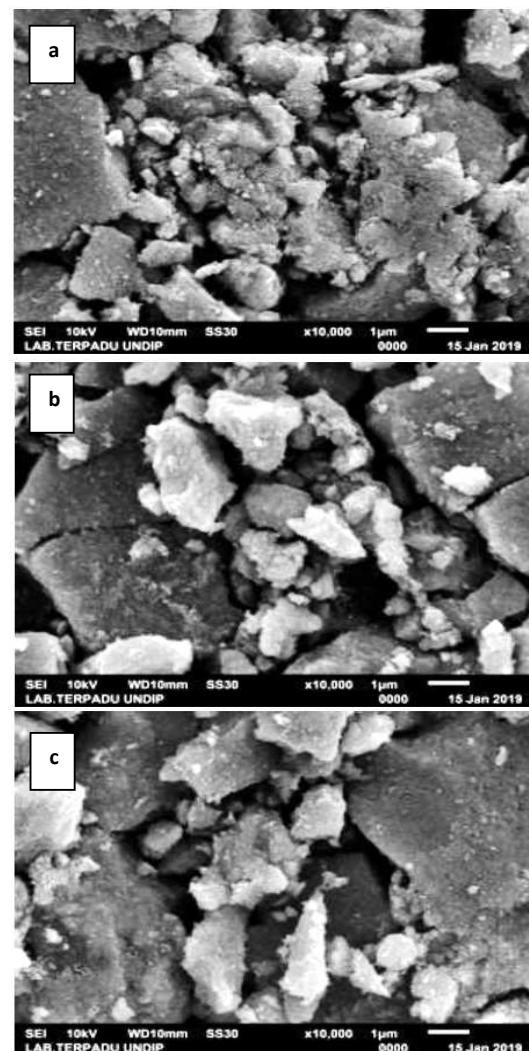
3.3. Pengaruh Suhu dan Waktu Reaksi Kopresipitasi terhadap Morfologi Nanomagnetit

Nano carrier yang ideal untuk diaplikasikan sebagai *drug delivery* harus memiliki morfologi yang teratur, distribusi ukuran yang seragam dan memiliki biokompatibilitas yang tinggi. Dengan demikian, untuk mencapai hal tersebut perlu ditambahkan bahan yang sesuai. NH₄OH dipilih sebagai agen pengendap pada eksperimen ini karena telah terbukti menghasilkan ukuran yang lebih seragam dibandingkan dengan agen pengendap lain (Peternele *et al.*, 2014).

Morfologi nanopartikel hasil sintesis pada eksperimen ini dianalisa menggunakan analisa SEM (*Scanning Electron Microscope*). Morfologi nanopartikel ditunjukkan dengan hasil analisa SEM (Gambar 4).

Berdasarkan hasil SEM pada perbesaran 10.000 kali (Gambar 4), secara umum terlihat bahwa partikel yang terbentuk belum cukup seragam dengan bentuk bulat tidak beraturan (*irregular*) dan

menunjukkan masih terjadinya aglomerasi. Menurut Liang *et al.* (2006), aglomerasi dalam sintesis magnetit sangat sulit dihindari, karena sifat kemagnetannya. Sifat magnet dari nanomagnetit menyebabkan adanya gaya tarik antarpartikel yang menyebabkan terjadinya penggumpalan atau aglomerasi.



Gambar 4 Citra SEM sampel hasil sintesis pada suhu 40°C 1 menit (a) 80°C 1 menit (b) dan 80°C 30 menit (c)

Pada suhu 40°C memiliki permukaan yang tidak teratur dan kasar. Partikel yang terbentuk berukuran kecil dan teraglomerasi (Gambar 4.a). Sedangkan pada suhu 80°C partikel mulai terbentuk dengan ukuran lebih besar, gumpalan berkurang dan berbentuk bulat tak beraturan (Gambar 4.b). Sehingga dapat disimpulkan

peningkatan suhu reaksi telah menunjukkan hasil yang lebih baik yakni penggumpalan-penggumpalan yang terjadi telah berkurang seiring bertambahnya suhu reaksi, serta ukuran partikel juga semakin besar.

Pada suhu yang sama, nanopartikel yang disintesis selama 30 menit menunjukkan partikel yang lebih besar dan bercitra lebih terang (Gambar 4.c). Untuk mengetahui lebih jelas distribusi rata-rata ukuran partikel magnetit dari ketiga sampel hasil sintesis dengan variasi suhu dan waktu reaksi, dilakukan pengukuran butiran pada sepuluh bentuk partikel yang diambil secara acak. Dari hasil perhitungan diperoleh ukuran sebagai berikut.

Tabel 4.1. Ukuran partikel pada variasi suhu dan waktu sintesis

Suhu (°C)	Waktu Sintesis	Ukuran Partikel (μm)
40	1 menit	1,37
80	1 menit	1,62
80	30 menit	1,72

Ukuran partikel hasil perhitungan menunjukkan adanya peningkatan ukuran partikel seiring dengan bertambahnya suhu sintesis dan waktu sintesis. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu sintesis maka menyebabkan pergerakan difusi ion-ion menjadi lebih cepat sehingga pertumbuhan partikel terus bertambah.

IV. Kesimpulan

Nanomagnetit dapat disintesis dengan menggunakan metode kopresipitasi pada suhu 40, 60, dan 80°C selama 1, 5, 10, 15, 20 dan 30 menit waktu reaksi. Suhu dan waktu reaksi mempengaruhi pertumbuhan kristal nonomagnetit dan kristalinitasnya. Semakin tinggi suhu, semakin cepat reaksi pembentukan magnetit. Semakin lama waktu reaksi, semakin meningkat ukuran kristal magnetit yang terbentuk. Serta semakin tinggi suhu reaksi dan bertambahnya waktu sintesis juga meningkatkan kristalinitas nanomagnetit. Morfologi nanomagnetit yang dihasilkan masih teraglomerasi dan partikelnya berukuran semakin besar seiring bertambahnya suhu dan waktu sintesis.

Ucapan Terima kasih

Terima kasih penulis sampaikan kepada RISTEKDIKTI yang telah mendanai penelitian ini dalam program Hibah Tim Pascasarjana tahun 2018.

Daftar Pustaka

1. International Agency for Research on Cancer (IARC). 2012. *Estimated cancer incidence, mortality, and prevalence worldwide in 2012*.http://globocan.iarc.fr/Pages/fact_sheets_cancer.aspx. (23 September 2018).
2. Martien, R., Adhyatmika, A., Irianto, I.D., Farida, V. and Sari, D.P., 2012. *Perkembangan teknologi nanopartikel sebagai sistem penghantaran obat*. Majalah Farmaseutik, 8(1), pp.133-144.
3. Mahmoudi, A., Simchi, M., Imani, U. O., and Hafeli, J. 2009. *Optimal Design and Characterization of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Coated with Polyvinyl Alcohol for Targeted Delivery and Imaging*. Journal of Physical Chemistry C. 113, pp.8124-8131.
4. Meidanchi, A., Omid, A., Samideh, K., Ali, A, S., Zahra, H., dan Nakisa, K. 2014. *ZnFe₂O₄ Nanoparticles as Radiosensitizers in Radiotherapy of Human Prostate Cancer Cells*. Journal of Materials Science and Engineering C. 46: 394-399.
5. Mohapatra, M., and Anand, S. 2010. *Synthesis and applications of nano-structured iron oxides/hydroxides—a review*. International Journal of Engineering, Science and Technology:2(8), pp.127-146.
6. Winarti, L. 2013. *Sistem penghantaran obat tertarget, macam, jenis-jenis sistem penghantaran, dan aplikasinya*. Stomatognatik. 10: 75-81.
7. Peternele, W.S., Fuentes, V.M., Fasinceli, M.L., Silva, J.R.D., Silva, R.C., Lucci, C.M. and Azevedo, R.B.D., 2014. *Experimental investigation of the coprecipitation method: an approach to obtain magnetite and maghemite*. Kazeminezhad, I., & Mosivand, S. (2014). *Phase transition of electrooxidized Fe₃O₄ to γ and α-Fe₂O₃ nanoparticles using sintering treatment*. Acta Physica Polonica A, 125(5), 1210-1214.
8. Sholihah, L. K. (2010). *Sintesis dan karakteristik partikel nano fe3o4 yang berasal*

- dari Pasir besi dan Fe_3O_4 bahan komersial (Aldrich). Institut Teknologi Sepuluh Nopember–Surabaya.
- 9. Monshi, A., Foroughi, M. R., & Monshi, M. R. (2012). *Modified Scherrer equation to estimate more accurately nano-crystallite size using XRD*. World Journal of Nano Science and Engineering, 2(3), 154-160.
 - 10. Teja, A.S. and Koh, P.Y., 2009. *Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles*. Progress in crystal growth and characterization of materials, 55(1), pp.22-45.
 - 11. Liang X., Wang, X., Zhuang, J., Chen, Y., Wang, D., dan Li, Y. 2006. Synthesis of Nearly Monodisperse Iron Oxide and Oxyhydroxide Nanocrystals. *Journal of Advanced Functional Materials*. 16: 1805-1813.
 - 12. *nanoparticles with improved properties*. Journal of Nanomaterials, p.94.
 - 13. Peng Cao., Lu, L., & Lai, M. O. (2001). *Grain growth and kinetics for nanocrystalline magnesium alloy produced by mechanical alloying*. Materials research bulletin, 36(5-6), 981-988.