

PENGARUH ADITIF Bi_2O_3 TERHADAP STRUKTURMIKRO DAN SIFAT MAGNET BARIUM HEKSAFERIT

Ridwan, Grace Tj. Sulungbudi dan Mujamilah

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang

ABSTRAK

PENGARUH ADITIF Bi_2O_3 TERHADAP STRUKTURMIKRO DAN SIFAT MAGNET BARIUM HEKSAFERIT. Barium Heksaferit ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) adalah salah satu bahan magnet permanen yang banyak digunakan di industri. Pengaruh aditif Bi_2O_3 terhadap barium heksaferit dari prekursor *gel* dan *dimilling* selama 10 jam dengan *high-energy milling* cenderung meningkatkan ukuran kristalit secara *significant*. Strukturmikro dan sifat magnetik barium heksaferit baik dengan maupun tanpa aditif Bi_2O_3 hasil *sintering* pada suhu 800°C selama 4 jam relatif sama, mengingat suhu *sinter* masih di bawah suhu leleh Bi_2O_3 . Peningkatan suhu *sinter* sampai 1000°C untuk 4 jam dan 10 jam, menunjukkan peningkatan ukuran *grain* yang sangat besar untuk bahan dengan aditif Bi_2O_3 dibandingkan dengan bahan tanpa aditif yang diikuti dengan penurunan koersivitas intrinsik (H_{ci}). Koersivitas intrinsik (H_{ci}) barium heksaferit dengan aditif Bi_2O_3 turun menjadi 50 %, sedangkan tanpa aditif hanya 10% dibandingkan cuplikan hasil *sinter* pada suhu 800°C selama 4 jam.

Kata kunci : Barium heksaferit, aditif, Bi_2O_3 , *high-energy milling*, koersivitas intrinsik

ABSTRACT

THE EFFECT OF Bi_2O_3 ADDITIVE ON MICROSTRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF BARIUM HEXAFERRITE. Barium hexaferrite ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) is one of permanent magnet materials that used intensively in industry. The effect of additive Bi_2O_3 on microstructure and magnetic properties of barium hexaferrite prepared from precursor gel and milling for 10 hours by high-energy milling increased the crystalite grain size significantly. Microstructure and magnetic properties of barium hexaferrite with and without additive Bi_2O_3 sintered at 800°C for 4 hours are almost comparatively the same, because the sintered temperature is still under the melting point of Bi_2O_3 . As the sintered temperature increased to the 1000°C for 4 hours and 15 hours, it show that grain size of barium hexaferrite added with Bi_2O_3 progressively increased compared to the non additive followed by reducing the intrinsic coercivity (H_{ci}). Intrinsic coersivity of added Bi_2O_3 barium hexaferrite reduced to the 50%, while non-additive only for the 10% compared to the sample sintered at 800°C for 4 hours.

Key words : Barium hexaferrite, additive, Bi_2O_3 , *high-energy milling*, *intrinsic coersivity*

PENDAHULUAN

Bahan magnet permanen barium heksaferit ($\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$) telah sangat dikenal dan banyak digunakan baik di industri maupun pada peralatan rumah tangga. Pemanfaatan bahan barium heksaferit ini secara luas, didukung oleh harganya yang murah, nilai koersivitas, saturasi magnet dan suhu transisi magnet (suhu *Curie*, T_c) yang tinggi, sifat kimia yang stabil, dan tahan korosi [1,2]. Perkembangan teknologi preparasi bahan yang begitu pesat telah memungkinkan disintesis bahan barium heksaferit dengan ukuran yang sangat halus dalam rentang nanometer. Kombinasi proses sol-gel dan *mechanical alloying* adalah salah satu cara untuk mendapatkan bahan barium heksaferit dengan ukuran butiran yang sangat halus [3].

Seperti telah diketahui, sifat-sifat makroskopik seperti sifat magnet, listrik maupun mekanik bahan akan sangat bergantung pada struktur mikroskopiknya. Oleh sebab itu proses sintesis maupun komponen unsur-unsur yang terkandung di dalam bahan akan berpengaruh terhadap produk akhir yang dihasilkan. Pengaruh suhu dan lama *sintering* merupakan salah satu faktor yang sangat mempengaruhi pertumbuhan kristalit bahan.

Pertumbuhan kristalit ini dapat dipercepat ataupun dibatasi dengan menambahkan unsur-unsur tertentu ke dalam prekursor. Pada kegiatan ini telah diteliti pengaruh penambahan aditif Bi_2O_3 ke dalam prekursor awal bahan $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ yang diperoleh dengan metode *sol-gel*. Untuk melihat pengaruh aditif pada fasa akhir barium

heksaferit yang terbentuk, maka proses sintesis telah dilakukan dengan variasi suhu *sintering* pada 800°C dan 1000°C serta dalam selang waktu *sintering* 4 jam dan 15 jam.

Identifikasi perubahan sistem fasa terkait dengan efek suhu dan lama *sintering* serta pengaruh aditif yang ditambahkan diukur dengan menggunakan teknik difraksi sinar-x. Perubahan sistem strukturmikro dari sistem fasa bahan BaO.6Fe₂O₃ tentunya akan berpengaruh pada sifat magnetiknya. Oleh sebab itu dalam penelitian ini pengaruh aditif tersebut terhadap sistem strukturmikro dan sifat magnet bahan yang disintesis melalui proses sol-gel dan *High-Energy Milling* menjadi pokok bahasan di dalam makalah ini.

METODE PERCOBAAN

Penyiapan prekursor BaO.6Fe₂O₃ dengan metode sol-gel dilakukan dengan perbandingan nominal kandungan besi dan barium, Fe : Ba adalah 12 : 1. Bahan-bahan kimia yang digunakan adalah Fe(NO₃)₃·9H₂O, Ba(NO₃)₂, C₂H₂O₄ dan etilena glikol, produk *Merck* dengan tingkat kemurnian *pro analysis*. Asam oksalat yang ditambahkan berfungsi sebagai ligan yang mengikat kation-kation logam yang kemudian membentuk polimerisasi dalam media etilena glikol pada suhu sekitar 40°C. Setelah seluruh bagian besi maupun barium nitrat tersebut larut sambil dipanaskan hingga mencapai suhu 100°C, maka akan terbentuk gel yang didahului oleh adanya reaksi eksotermal sehingga menambah tinggi suhu hingga 130°C. Gel yang diperoleh pada tahap ini kemudian dikeringkan pada 250°C, kemudian dipanaskan hingga 450°C selama 2 jam, untuk menghilangkan prekursor organik yang ada.

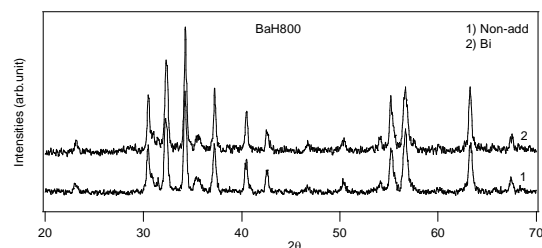
Serbuk prekursor yang diperoleh di bagi ke dalam beberapa bagian yakni murni tanpa aditif, dan ditambah aditif Bi₂O₃ sebanyak 1,0 % berat [1]. Kedua *batch* serbuk ini masing-masing kemudian di *milling* selama 10 jam menggunakan *high-energy milling*, *SPEX CertiPrep 8000M Mixer/ Mill* yang terdapat di Bidang Karakteristik dan Analisis Nuklir (BKAN)-Pustek Bahan Industri Nuklir (PTBIN), Batan. Untuk menghindari kerusakan pada alat *milling* akibat peningkatan suhu motor yang terlalu tinggi, maka untuk setiap siklus *milling* selama 90 menit, proses dihentikan selama 1 jam gunakan pendinginan motor. Dalam proses *milling* ini *vial* serta bola yang digunakan terbuat dari *stainless steel*.

Serbuk yang telah melalui proses *milling* ini kemudian dibagi dalam beberapa bagian dan dikompaksi dalam bentuk *pellet* dengan tekanan kompaksi sekitar 7 ton/cm². *Pellet* yang diperoleh kemudian dikelompokkan ke dalam dua bagian yakni murni tanpa aditif dan dengan aditif Bi₂O₃. Untuk masing-masing kelompok ini kemudian diproses *sintering* dengan suhu 800°C selama 4 jam, 1000°C selama 4 jam dan 1000°C selama 15 jam di dalam kondisi atmosfer udara biasa.

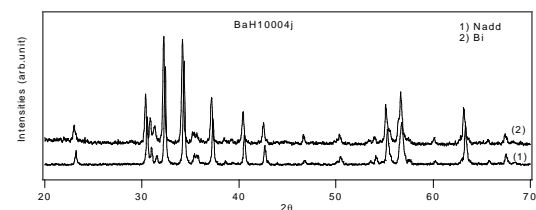
Identifikasi fasa bahan dilakukan berdasarkan data hasil pengukuran difraksi sinar-X menggunakan difraktometer sinar-X Shimadzu, di Bidang Bahan Industri Nuklir, PTBIN-BATAN dengan target Cu-K α . Sebelum dilakukan pengukuran data difraksi sinar-X, *pellet* terlebih dahulu dihaluskan secara manual. Pengambilan data dilakukan dengan metode *step-scanning* dalam rentang sudut 2 θ = 20° sampai dengan 80°. Untuk menentukan ukuran kristalit berdasarkan data difraksi sinar-X, maka puncak-puncak tertentu dari pola difraksi yang terukur terutama yang tidak berimpit telah di-*fitting* menggunakan fungsi *Lorentzian*. Sedangkan karakterisasi sifat magnet bahan dilakukan dengan menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* yang terdapat di BKAN, PTBIN- BATAN, dengan rentang medan magnet luar \pm 1 Tesla pada suhu ruang, pertambahan kecepatan dan pengurangan medan magnet luar diatur sebesar 0,01 Tesla per-menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

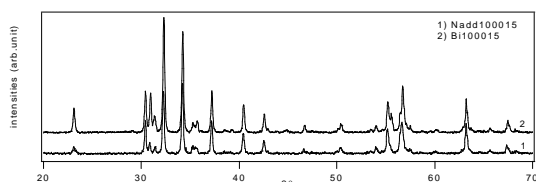
Pola difraksi sinar-X untuk bahan barium heksaferit baik tanpa aditif maupun dengan aditif Bi₂O₃ hasil proses *sintering* pada suhu 800°C, 1000°C selama 4 jam, dan 1000°C selama 15 jam dapat di lihat pada Gambar 1, Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 1. Pola difraksi BaO.6Fe₂O₃ (1) tanpa aditif, (2) aditif Bi₂O₃, hasil *sintering* pada suhu

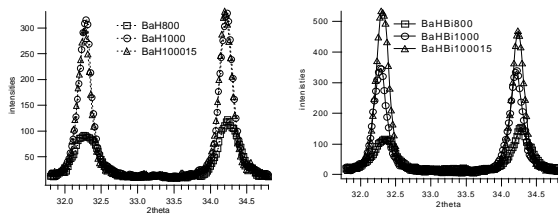


Gambar 2. Pola difraksi BaO.6Fe₂O₃ (1) tanpa aditif, (2) aditif Bi₂O₃, hasil *sintering* pada suhu 1000°C selama 4 jam.



Gambar 3. Pola difraksi BaO.6Fe₂O₃ (1) tanpa aditif, (2) aditif Bi₂O₃, hasil *sintering* pada suhu 1000°C selama 15 jam

Identifikasi fasa berdasarkan pola difraksi sinar-X seperti ditunjukkan pada Gambar 1, Gambar 2 dan Gambar 3, jelas terlihat bahwa fasa $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ telah terbentuk baik untuk prekursor tanpa aditif, maupun menggunakan aditif Bi_2O_3 . Pembentukan fasa heksaferit pada suhu cukup rendah untuk sistem bahan keramik ini sangat terkait dengan ukuran partikel prekursor yang sangat halus hasil proses *milling* [4]. Perubahan secara detail dari setiap fasa bahan terkait dengan proses *sintering* ditunjukkan oleh perubahan puncak difraksi bahan sesuai dengan suhu dan lama *sintering*, lihat Gambar 4a dan Gambar 4b.

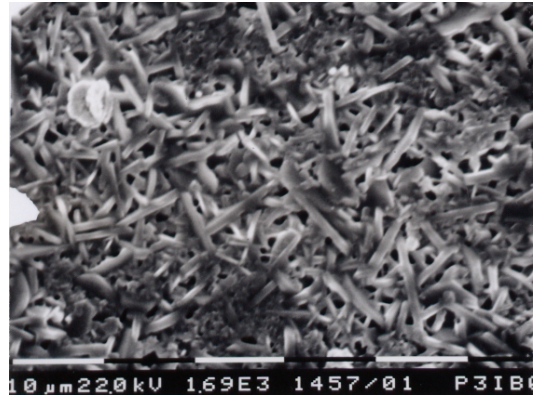


Gambar 4. Detail perubahan pola difraksi puncak utama untuk masing-masing bahan heksaferit a) non-aditif, b) aditif Bi_2O_3 hasil *sintering* 800°C dan 1000°C selama 4 jam dan 1000°C selama 15 jam

Berdasarkan data difraksi sinar-X hasil pada penelitian ini, terlihat tinggi maupun lebar puncak difraksi bahan heksaferit non-aditif untuk suhu *sintering* 1000°C selama 4 jam atau 15 jam tidak berbeda banyak. Hal ini menunjukkan bahwa fasa maupun ukuran kristalit yang terbentuk relatif sama. Pertambahan lama waktu *sintering* tidak berpengaruh signifikan dalam pertumbuhan kristalit bahan non-aditif. Sebaliknya untuk bahan yang ditambahkan aditif, pertumbuhan kristalit selain dipengaruhi oleh suhu juga bergantung pada lama proses *sintering* yang dilakukan. Efek penambahan Bi_2O_3 di atas 0,07% berat pada prekursor hasil *milling*, dapat mendorong pertumbuhan kristalit terutama untuk proses *sintering* pada suhu 1000°C. Akibat titik leleh Bi_2O_3 ($T_m = 824^\circ\text{C}$), maka akan terbentuk suatu fasa cairan intermediasi atau sebagai *binder* antara partikel heksaferit sehingga mempercepat pertumbuhan kristal[5].

Apabila diasumsikan jumlah volume cuplikan dalam pengukuran difraksi sinar-x dianggap sama, maka berdasarkan peningkatan intensitas dan penyempitan lebar puncak difraksi menunjukkan terbentuknya fasa heksaferit dengan ukuran kristalit lebih besar akibat penambahan aditif Bi_2O_3 dibandingkan dengan bahan tanpa aditif. Pertumbuhan kristalit ini terus berlangsung seiring dengan pertambahan lama waktu *sintering* dan ini terlihat dari pertambahan tinggi puncak difraksi untuk proses *sintering* pada suhu 1000°C selama 15 jam. Hal ini didukung oleh hasil pengamatan SEM seperti terlihat pada Gambar 5.

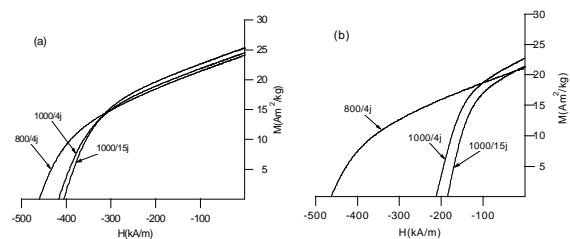
Mekanisme pembentukan fasa dan pertumbuhan kristalit bahan heksaferit baik sebagai efek perbedaan suhu maupun lama waktu *sintering* tentunya



Gambar 5. Strukturmikro $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ dengan aditif Bi_2O_3 hasil pengamatan SEM, setelah proses *sintering* pada suhu 1000°C selama 15 jam.

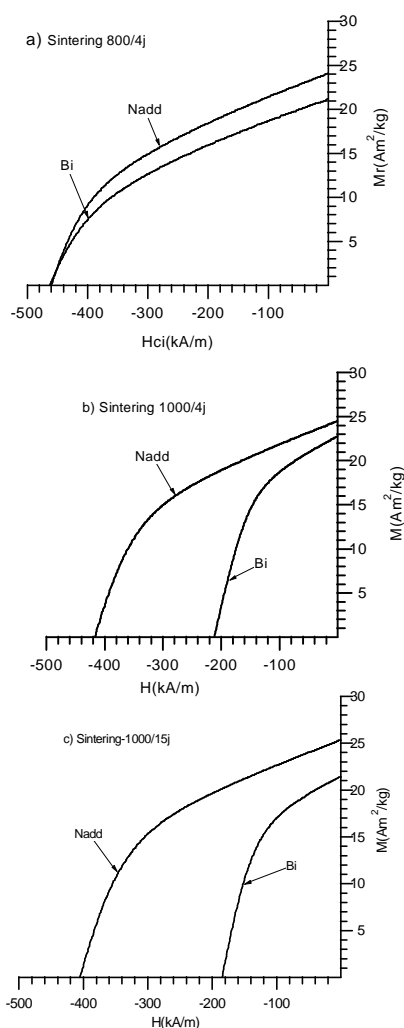
akan mempengaruhi sifat-sifat magnetik $\text{BaO} \cdot 6\text{Fe}_2\text{O}_3$ yang terbentuk. Hasil pengukuran kurva histeresis bahan dengan menggunakan *Vibrating Sample Magnetometer (VSM)* dapat di lihat pada Gambar 6a dan Gambar 6b. Di sini kurva histeresis yang ditampilkan hanya pada kuadran kedua.

Pada Gambar 6a dan Gambar 6b, ditunjukkan bahwa koersivitas magnet intrinsik (H_c) untuk semua bahan hampir sama pada suhu *sintering* 800°C/4jam (lihat juga Gambar 7a). Hasil pengukuran menunjukkan, koersivitas intrinsik tertinggi diperoleh pada proses *sintering* 800°C/4jam, namun remanen magnet (M_r) mempunyai harga paling rendah. Keadaan demikian ini sangat terkait dengan kondisi strukturmikro bahan seperti ditunjukkan pada pola difraksi sinar-x, Gambar 4a, dan Gambar 4b. Proses *sintering* pada suhu 800°C menghasilkan ukuran kristalit yang sangat halus namun sangat mungkin fasa heksaferit yang terbentuk masih belum sempurna. Hal ini terlihat dari puncak melebar dengan intensitas difraksi yang rendah.



Gambar 6. Kuadran kedua kurva histeresis bahan heksaferit masing-masing a) non-aditif, b) aditif Bi_2O_3 hasil *sintering* pada suhu 800°C /4jam, 1000°C /4jam dan 1000°C /15jam.

Sifat magnet bahan menunjukkan perbedaan yang sangat besar terutama setelah mengalami *sintering* pada suhu 1000°C. Koersivitas intrinsik heksaferit non-aditif hanya menurun sedikit akibat kenaikan suhu *sintering* menjadi 1000°C, namun tidak berubah secara *significant* terhadap lama waktu *sintering*. Walau demikian nilai koersivitas intrinsik heksaferite non-aditif relatif tetap lebih besar dibandingkan dengan heksaferit dengan aditif, lihat Gambar 7b dan Gambar 7c.

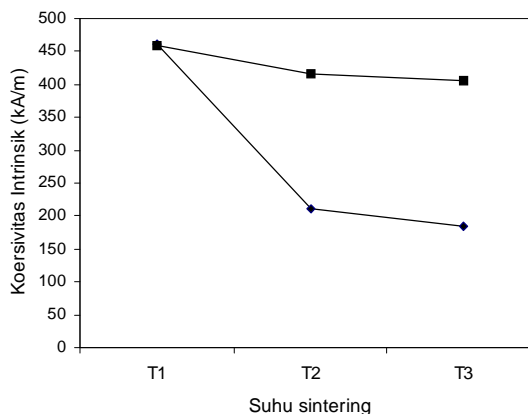


Gambar 7. Kuadran ke-dua kurva histeresis bahan BaO.6Fe₂O₃; non-aditif dan aditif Bi₂O₃ hasil *sintering* a) 800°C/4jam, b)1000°C/4jam, dan c) 1000°C/15 jam

Penurunan koersivitas magnet bahan BaO.6Fe₂O₃ dengan kenaikan suhu *sintering* dan penambahan aditif sangat terkait dengan peningkatan ukuran kristalit [6]. Apabila dikaitkan dengan sistem strukturmikro bahan, maka peningkatan ukuran kristalit akibat peningkatan suhu dan lama waktu *sintering* yang menyebabkan penurunan koersivitas bahan sangat sesuai dengan hasil diperoleh dari penelitian sebelumnya [6,7].

Penurunan koersivitas intrinsik (H_{c_i}) paling besar terjadi untuk bahan dengan aditif Bi₂O₃ dengan suhu *sintering* 1000°C ini mendukung analisa sebelumnya bahwa fasa cairan padat (*solid liquid phase*) Bi₂O₃ yang meleleh pada suhu 824°C sebagai *binder* antara partikel barium heksaferit selama proses *sintering* [5], lihat Gambar 8.

Sehingga dapat menurunkan suhu *sintering* dan dapat meningkatkan kerapatan jenis [8], yang pada akhirnya mendorong pertumbuhan kristalit. Pada kurva histeresis seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 7, terlihat bahwa peningkatan suhu dan lama waktu



Gambar 8. Perubahan Koersivitas intrinsik (□)BaO.6Fe₂O₃ non-aditif dan (●)BaO.6Fe₂O₃ aditif Bi₂O₃ dengan suhu *sintering* T1= 800°C/ 4 jam, T2=1000°C/ 4 jam dan T3=1000°C/ 15 jam

sintering, cenderung menambah tinggi M_r untuk masing-masing kondisi cuplikan. Hal ini dapat dimengerti mengingat suhu *sintering* 1000°C merupakan suhu yang cukup ideal untuk pembentukan BaO.6Fe₂O₃ dari sistem prekursor gel yang dilanjutkan dengan proses *milling*. Sehingga peningkatan suhu dan lama waktu *sintering* akan menyebabkan *defect* di dalam kristal menjadi berkurang, sehingga total momen magnet menjadi optimal. Ini mengingat pada suhu dan lama *sintering* yang lebih tinggi, memberikan kemungkinan terjadinya interdifusi atomik yang semakin baik, sehingga probabilitas semua atom menempati posisinya di dalam struktur kristal bahan semakin tinggi. Tingkat kesempurnaan struktur kristal bahan akan berpengaruh terhadap mekanisme interaksi momen magnet antar atom, sehingga momen magnet total cenderung akan meningkat. Hasil pengukuran sifat magnet terhadap suhu dan lama *sintering* dengan VSM (Gambar 7a, dan Gambar 7b), menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu dan lama proses *sintering* untuk semua komposisi bahan remanensi magnet (M_r) cenderung meningkat. Mengingat nilai M_r sangat terkait dengan partikel magnet yang diukur, maka hasil pengukuran magnet ini bersesuaian dengan kondisi strukturmikro bahan di lihat dari data difraksi sinar-x yang terukur. Remanensi magnet bahan BaO.6Fe₂O₃ dengan aditif Bi₂O₃ cenderung lebih rendah dibandingkan dengan non-aditif tidak lain karena Bi₂O₃ tidak bersifat magnet.

KESIMPULAN

Efek aditif 1,0 wt % Bi₂O₃ terhadap bahan BaO.6Fe₂O₃ cenderung meningkatkan ukuran kristalit secara signifikan setelah melalui proses *sintering* pada suhu 1000°C, ini diakibatkan terbentuknya fasa cairan (*liquid phase*) dari Bi₂O₃ yang meleleh pada suhu 824°C. Kenaikan ukuran kristalit bersesuaian dengan penurunan koersivitas intrinsik (H_{c_i}). Penambahan Bi₂O₃ cenderung mempercepat pertumbuhan kristalit dan sekaligus

mendorong penurunan koersivitas intrinsik secara tajam. Sedangkan untuk bahan tanpa aditif, penurunan koersivitas intrinsik terhadap suhu dan lama *sintering* sangat kecil, mengingat ukuran kristalit relatif tidak berubah banyak. Sifat aditif Bi₂O₃ yang berpengaruh terhadap mekanisme pertumbuhan butir maka dalam fraksi tertentu aditif Bi₂O₃ ini akan sangat diperlukan dalam mengontrol ukuran butiran.

DAFTARACUAN

- [1]. STABLEIN, H., *Hard Ferrites and Plastroferrites*, **3**; Ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1982)
- [2]. KOJIMA, H., *Fundamental Properties of Hexagonal Ferrites with Magnetoplumbite Structure*, **3**; Ed. E. P. Wohlfarth, North Holland Publishing Company, Amsterdam, (1982)
- [3]. ESTEVEZ RAMS, E., MARTINEZ GARCIA, R., REGUERA, E., MONTIEL SANCHEZ, E., and MADEIRA, H. Y., *Structural Transformation with Milling on Sol-Gel Precursor for BaM Hexaferrite*, **33** (2000) 2708-2715
- [4]. RIDWAN, GRACE TJ. SULUNGBUDI dan MUJAMILAH, Efek Metode Sintesis Terhadap Sifat Magnet Bahan Barium Hexaferrite, *Prosiding Pertemuan Ilmiah Ilmu Pengetahuan dan Teknologi Bahan 2004*, (2004) 251-256
- [5]. OVIDIU CALTUN, ALEXANDRU STANCU, CONSTANTIN PAPUSOI, *The Temperature Dependence of The Hysteresis Loop of Bi₂O₃ Doped Ferrites*, *Analele Stiintifice Ale Universitat II, Al. I. Cuza, Din IASI*, (1999)
- [6]. JANASI, S. R., EMURA, M., LANDGRAF, F. J. G., RODRIGUES, D., *The Effects of Synthesis Variables on the Magnetic Properties of Coprecipitated Barium Ferrite Powders*, **238** (2002) 168-172
- [7]. MENDOZA-SUAREZ, G., MATUTES-AQUINO, J. A., ESCALANTE-GARCIA, J.I., MANCHA MOLINAR, H., RIOS JARA, D., JOHAL, K.K., *Magnetic Properties and Microstructure of Baferrite Powders Prepared by Ball Milling*, **223** (2001) 55-62
- [8]. KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E., *X-ray Diffraction Procedures*, John Wiley & Sons Inc, London, (1962)
- [9]. HONGGUO ZHANG, LONGTU LI, JI ZHOU, ZHENXING YUE, and ZHILUNGUI, **84** (12) (2001) 2889