

**STUDI OKSIDASI PADUAN BAJA Fe-Cr-ZrO₂ DENGAN METODE SINTESIS
HIGH ENERGY MILLING DAN ULTRASONIC MENGGUNAKAN
THERMOGRAVIMETRI**

**STUDY OF OXIDATION OF Fe-Cr-ZrO₂ ALLOY USING HIGH ENERGY MILLING AND
ULTRASONIC METHOD USING THERMOGRAVIMETRY**

Rohmad Salam*, Nanda Shabrina, Bernandus Bandriyana

Pusat Sains dan Teknologi Bahan Maju, PSTBM-BATAN, Puspiptek, Indonesia

E-mail penulis pertama: salam_rd@yahoo.com

Diterima 5 Agustus 2020, diterima dalam bentuk perbaikan 4 Januari 2021, disetujui 7 Juni 2021

ABSTRAK

STUDI OKSIDASI PADUAN BAJA Fe-Cr-ZrO₂ DENGAN METODE SINTESIS HIGH ENERGY MILLING DAN ULTRASONIC MENGGUNAKAN THERMOGRAVIMETRI. Telah dilakukan uji thermogravimetri untuk mempelajari perilaku oksidasi paduan baja komponen suhu tinggi Fe-Cr-ZrO₂ sebagai aplikasinya pada komponen temperatur suhu tinggi. Penelitian ini mempelajari mengenai efek chromium pada paduan yakni 20Cr dan 25Cr (persen berat) serta perbandingan metode sintesisnya yang menggunakan metode High Energy Milling (HEM) dan metode sonochemistry ultrasonik selama masing-masing 20 jam. Uji oksidasi dilakukan dengan Magnetic Suspension Balance (MSB) pada suhu 700 °C selama 400 menit. Pengujian Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS) dilakukan untuk menganalisa ketebalan lapisan oksida yang terbentuk beserta kandungan lapisan oksidanya. Didapatkan bahwa paduan dengan 25Cr memiliki lapisan oksida yang lebih rendah dibandingkan dengan 20Cr. Perbedaan metode sintesis juga memiliki pengaruh terhadap lapisan oksida yang terbentuk. Didapatkan bahwa lapisan oksida paduan dengan metode sintesis menggunakan metode ultrasonik memiliki pertambahan massa yang lebih besar dibandingkan sintesis menggunakan metode HEM. Selain itu, kandungan O dan C yang terbentuk lebih banyak dibanding paduan dengan sintesis HEM. Hasil pengujian X-Ray Diffraction (XRD) didapatkan fasa oksida Cr₂O₃ selain fasa utama Fe.

Kata kunci: MSB, paduan Fe-Cr-ZrO₂, Oksidasi, HEM, Ultrasonik.

ABSTRACT

STUDY OF OXIDATION OF Fe-Cr-ZrO₂ ALLOY USING HIGH ENERGY MILLING AND ULTRASONIC METHOD USING THERMOGRAVIMETRY. Thermogravimetric tests have been carried out to study the oxidation behavior of high-temperature steel Fe-Cr-ZrO₂ as its application as high temperature components. This paper studied about the effects of chromium percentage in Fe-Cr-ZrO₂ alloys with 20Cr and 25Cr are prepared using High Energy Milling (HEM) method and the ultrasonic sonochemistry method for 20 hours. The thermogravimetric test was carried out with Magnetic Suspension Balance (MSB) at a temperature of 700 °C for 400 minutes. Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS) are used to analyze the thickness and element content of the oxide layer. It was found that the alloy with 25Cr had a lower oxide layer compared to the 20Cr alloy. The different synthesis methods also influenced the oxide layer. It was found that the alloy oxide layer prepared by the ultrasonic sonochemistry synthesis method had a higher mass-gain than the alloy prepared by the HEM method. In addition, the contents of O and C in the alloy prepared by the ultrasonic sonochemistry method is higher than in alloys prepared by the HEM method synthesis. X-Ray Diffraction (XRD) analysis showed Cr₂O₃ phase beside Fe phase.

Keywords: MSB, Fe-Cr-ZrO₂ alloy, Oxidation, HEM, Ultrasonic.

PENDAHULUAN

Paduan Fe-Cr merupakan bahan dasar pembuatan baja karena sifatnya diantaranya yaitu suhu *ductile to brittle transition* yang rendah, ketahanan terhadap *swelling*, dan ketahanan tempertur tinggi. Baja berbasis feritik/martensitic Fe-Cr dianggap sebagai kandidat yang baik untuk desain berbagai komponen struktural dalam instalasi energi nuklir canggih seperti Generasi IV dan reaktor fusi [1]. Penambahan oksida lain pada paduan Fe-Cr dalam bentuk ODS (*Oxide Dispersed Steel*) meningkatkan ketahanan korosi pada kondisi ekstrim. Banyak penelitian menggunakan oksida ZrO_2 dan Y_2O_3 sebagai ODS pada paduan Fe-Cr. Beberapa penulis melaporkan bahwa penambahan oksida berkontribusi pada ketahanan korosi tinggi yang disebabkan oleh homogenitas kimia dan pembentukan lapisan pasif kaya kromium secara cepat [2]. Laporan lain menyebutkan bahwa fase $\beta(Fe,Cr,Zr)$ dan fase intermetalik $(Fe,Cr)_2Zr$ yang terdapat pada paduan Fe-Cr-Zr kaya Fe menunjukkan kombinasi kekuatan dan keuletan yang baik di temperatur ruangan [3].

Aplikasi ODS banyak dimanfaatkan sebagai bahan struktur pada aplikasi teknologi nuklir karena sifatnya yang stabil pada temperatur tinggi dan ketahanan iradiasi pada temperatur tinggi. Sehingga berpotensi menjadi kandidat utama untuk material *fuel cladding* [4,5]. Oksida pada ODS berperan sebagai presipitasi yang menjadi sumber utama penambahan kekuatan di temperatur tinggi pada fasa feritik dan martensit [5,6].

Fabrikasi ODS banyak menggunakan metode paduan mekanik serbuk (*powder mechanical alloying*) seperti menggunakan ball mill HEM (*High Energy Milling*) [6,7]. Metode ini sangat sederhana yakni mencampur paduan dengan menggunakan energi dari reaksi tumbukan antara paduan dan bola-bola milling dalam suatu jar. Meskipun sederhana, banyak parameter yang perlu dikontrol seperti BPR (*ball to powder ratio*), lama milling, kecepatan milling dan lainnya. Metode lain yang juga banyak digunakan untuk memfabrikasi ODS adalah dengan menggunakan metode ultrasonik [8,9]. Dilaporkan bahwa metode ini dapat mensintesis paduan mikro dalam baja dengan mudah dan efisien. Metode ini menggunakan larutan toluene sebagai media terbentuknya kavitasi. Kavitasi yang terbentuk dari gelombang ultrasonik berintensitas tinggi yang menghasilkan gelembung-gelembung berenergi tinggi yang mendorong terjadinya eksplosi besar yang dapat memadukan paduan didalamnya [8]. Hasil paduan tersebut kemudian disinter menggunakan *Arc Plasma Sintering* (APS) yang merupakan pembaruan pada metode sintering yang menggunakan plasma untuk proses sinteringnya [10,11].

Salah satu masalah kritis untuk material suhu tinggi adalah terjadinya peningkatan korosi khususnya oksidasi yang menyebabkan penurunan kekuatan material. Unjuk kerja ketahanan oksidasi ini dapat diamati salah satunya dengan pengujian menggunakan *Magnetic Suspension Balance* (MSB) yang merupakan thermogravimetri yang bekerja berdasarkan perubahan massa ketika sampel mengalami pemanasan yang menggunakan prinsip keseimbangan suspense magnetik [12,13]. MSB dapat mengukur laju oksidasi dengan menyajikan kurva penambahan massa (*mass gain*) sebagai fungsi waktu untuk suatu pengujian pada temperatur tertentu.

Dalam penelitian ini disajikan hasil analisis performa oksidasi ODS Fe-Cr dengan presentase 25 Cr dan 20 Cr dengan masing-masing menggunakan oksida ZrO_2 serta metode fabrikasinya masing-masing menggunakan metode HEM dan Ultrasonik serta menggunakan metode APS sebagai sinteringnya. Fokus penelitian pada kinetika proses oksidasi bahan paduan tersebut seperti pembentukan oksida dan laju oksidasi serta proses spaling lapisan oksida ketika bahan berada pada kondisi temperatur tinggi dalam lingkungan udara atmosfer.

METODOLOGI

Material yang digunakan dalam penelitian ini adalah Fe-20Cr- ZrO_2 dan Fe-25Cr- ZrO_2 dengan komposisi disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi paduan Fe-Cr-ZrO₂.

No	Nama Sampel	Komposisi	Cr (%massa)	ZrO ₂ (%massa)	Fe (%massa)	Metode
1	Sampel A	Fe-25Cr-ZrO ₂	25	0.5	Balance	Ultrasonik 20 jam
2	Sampel B	Fe-20Cr- ZrO ₂	20	0.5	Balance	Ultrasonik 20 jam
3	Sampel C	Fe-20Cr- ZrO ₂	20	0.5	Balance	HEM 20 jam

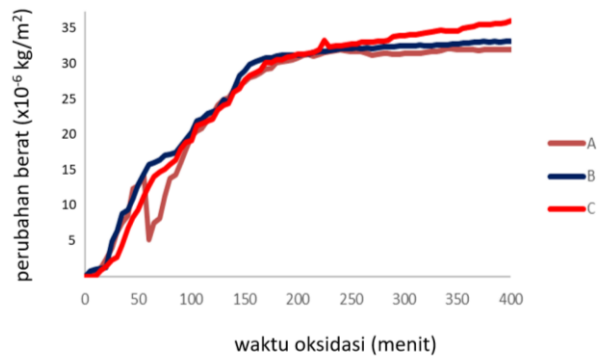
Ketiga sampel dibuat dengan komposisi tertentu seperti yang tertulis pada Tabel 1, kemudian sampel disinter dengan APS pada 80A selama 4 menit [11]. Sampel kemudian dipress dalam bentuk ring dengan diameter luar 20 mm, diameter dalam 10 mm dan ketebalan 2 mm, dengan tekanan 20 Ton selama 3 menit yang sebelumnya divibrasi terlebih dahulu selama 2 menit menghindari adanya ruang-ruang yang berpotensi menjadi pori saat terjadi *pressing*.

Setelah sintering sampel digrinda dengan kekasaran 400, 800 hingga 2000 grit. Sampel kemudian dikarakterisasi dengan mikroskop optik, *Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)*, *X-Ray Diffraction (XRD)* untuk menganalisa struktur mikro dan fasa. Karakterisasi XRD menggunakan radiasi CuK_α dengan rentang pengukuran $2\theta = 10-90^\circ$ dengan *step size* 0.02°. Pengamatan tampang lintang (*cross section*) dilakukan dengan *mounting* sampel. Pengujian MSB dilakukan untuk melihat performa oksidasi pada suhu 700 °C. Pengukuran luas permukaan dilakukan sebelum dilakukan uji MSB.

HASIL DAN PEMBAHASAN

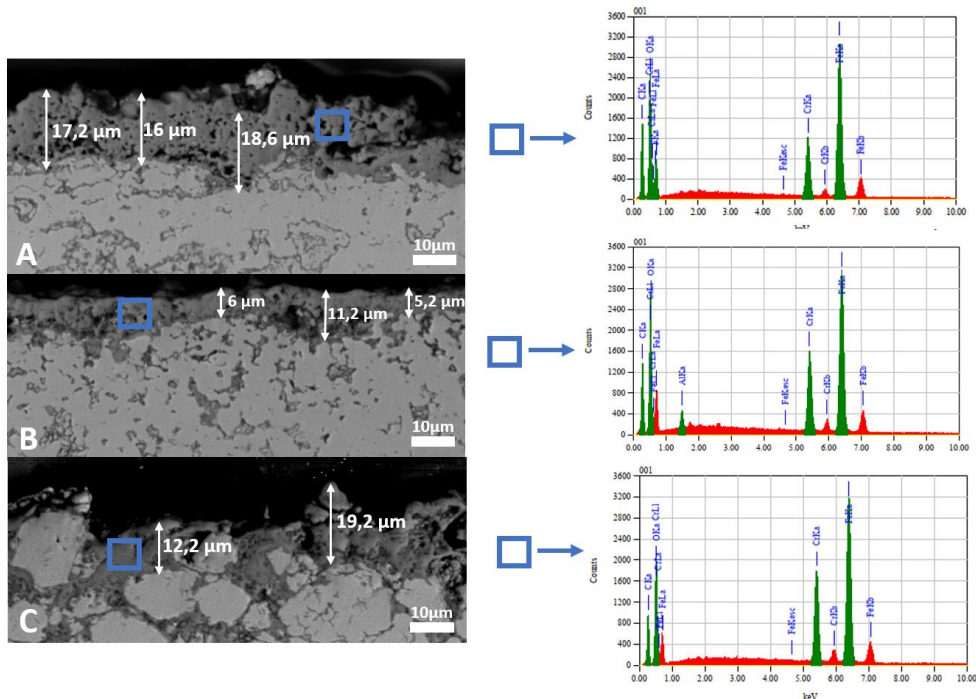
Kurva oksidasi paduan Fe-Cr- ZrO₂ dengan masing-masing karakteristik yang tertuang pada Tabel 1 ditunjukkan pada Gambar 1, yakni pertambahan massa akibat oksidasi lingkungan udara pada suhu 700 °C selama 400 menit. Dapat dilihat pada kurva tersebut bahwa ketiga polanya tampak seperti mengikuti kinetika pertumbuhan oksida parabola dimana pertambahan berat sebanding dengan akar kuadrat dari waktu. Sampel A dan B adalah paduan berbasis Fe-Cr- ZrO₂ dengan metode pembuatan ultrasonik dengan sampel A memiliki persentase Cr lebih banyak daripada sampel B yakni 25 Cr dan 20 Cr. Terlihat perbedaan bahwa pertambahan massa oksida sampel B lebih besar dibandingkan dengan sampel A. Penambahan presentase Cr membuat lapisan oksida yang terbentuk pada paduan ini lebih kecil. Mekanisme oksidasi suhu tinggi paduan FeCrZrO₂ secara luas diterima menjadi difusi anion oksigen melalui kisi ZrO₂ dan kation logam transportasi namun sepenuhnya terhambat [12]. Disamping itu, kurva oksidasi sampel A terlihat adanya penurunan massa per satuan luas yang cukup tajam pada waktu oksidasi 60 menit. Fenomena ini disebabkan adanya pertumbuhan yang kemudian disusul oleh pengelupasan (*flaking*) lapisan oksida secara lokal. Adanya fenomena pengelupasan lapisan oksida secara lokal pada sampel A, diasumsikan karena adanya jumlah pengotor yang lebih banyak dibandingkan dengan sampel lainnya. Adanya pengotor akan menghasilkan *defect* (cacat) lebih banyak sehingga kemungkinan terjadinya pengelupasan lapisan akan semakin besar [14].

Perbedaan metode sintesis paduan Fe-20Cr-ZrO₂ juga mempengaruhi pertumbuhan oksida pada paduan ini. Terlihat bahwa paduan dengan metode sintesis menggunakan metode ultrasonik memiliki pertambahan massa per satuan luas ($\Delta m/A$) yang lebih besar dibandingkan sintesis menggunakan metode HEM. Metode ultrasonik dapat meningkatkan kristalinitas dan menurunkan ukuran partikel sehingga butir-butir yang terbentuk akan semakin kecil dan banyak. Dengan demikian, batas butir yang terbentuk akan semakin luas sehingga menjadikan tempat tempat oksida yang tumbuh akan semakin banyak sehingga pertumbuhan oksida yang terbentuk akan semakin banyak pula. Pengamatan SEM EDS dilakukan selanjutnya untuk mengetahui mikrostruktur lapisan oksida dan jenis lapisan oksida yang terbentuk.



Gambar 1. Kurva oksidasi paduan Fe-Cr-ZrO₂ pada suhu 700°C selama 400 menit.

Gambar 2 menunjukkan hasil analisa SEM dan spektrum EDS yang didapat dari sampel setelah pengujian MSB. Terlihat pertumbuhan oksida pada sampel A dan C cenderung tidak teratur jika dibandingkan dengan sampel B, yang mengindikasikan bahwa pertumbuhan oksida pada sampel A dan C terjadi ke dalam. Lapisan oksida pada sampel A terlihat lebih tinggi dibandingkan yang lainnya dan memiliki pori yang cukup banyak. Sedangkan lapisan oksida pada sampel B terlihat lebih terstruktur dan lebih padat dengan kontras yang cukup jelas. Ketinggian lapisan oksida baik pada sampel A, B dan C bervariasi mulai dari 5,2 μm hingga 19,2 μm . Hasil EDS terverifikasi pada Gambar 2 dengan perhitungan berdasarkan Clift-Lorimer rasio dan pada Tabel 2 yang menyatakan kandungan oksida dalam persen massa yang terbentuk pada paduan.



Gambar 2. SEM dan EDS Paduan Fe-Cr-ZrO₂ sampel A, B dan C.

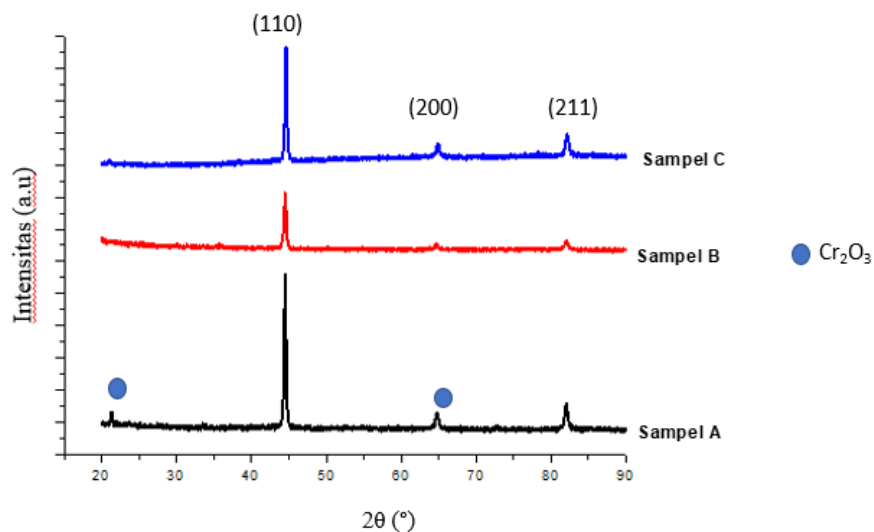
Tabel 2. Kandungan elemen hasil EDS Paduan Fe-Cr-ZrO₂.

	Fe (%massa)	Cr (%massa)	O (%massa)	C (%massa)	Pengotor Elemen lain (% massa)
Sampel A	42,81	9,71	23	21,61	F (2.87)
Sampel B	43,27	12,66	23,5	19,18	Al (1.39)
Sampel C	50,09	16,43	17,44	16,04	-

Dari hasil EDS pada Tabel 2, kemungkinan oksida yang terbentuk adalah besi oksida dan kromium oksida. Sampel B memiliki kandungan oksigen yang lebih besar dibandingkan dengan sampel A dan C, hal ini mengindikasikan bahwa terdapat banyaknya jumlah oksida kristalit yang terbentuk yang memungkinkan banyaknya terjadi difusi oksigen menyalurkan antara butir oksida. Hasil ini terkonfirmasi pada Gambar 1 kurva oksidasi paduan, dimana proses sintesis sampel B yang menggunakan metode ultrasonik dimana adanya penurunan ukuran butir dan meningkatkan area batas butir, sehingga pertumbuhan oksida yang terbentuk akan semakin banyak. Adapun munculnya unsur karbon pada hasil EDS kemungkinan besar berasal dari resin mengikat pengamatan tampang lintang dilakukan dengan *me-mounting* sampel menggunakan resin.

Namun kekurangan metode ini adalah adanya pengotor lain yang hadir seperti yang ditunjukkan pada hasil EDS sampel A dan B, yang ditemukan adanya elemen lain seperti F dan Al. Penyebabnya dikarenakan kurangnya kebersihan saat proses terjadi sehingga ada elemen lain yang terperangkap pada ujung probe yang sulit dibersihkan. Hal ini berbeda dengan sampel C yang menggunakan metode HEM, hasil EDS tidak menunjukkan adanya elemen pengotor lainnya.

Pola difraksi sampel A, B dan C pada $2\theta=20^\circ-90^\circ$ ditunjukkan pada Gambar 3. Pada hasil pola difraksi dianalisa menggunakan program Match!, didapatkan hasil bahwa Fe (#96-901-3475) merupakan komponen utama semua sampel yang ditunjukkan pada puncak-puncak difraksi pada $2\theta=44,53^\circ$ (110), $2\theta=64,78^\circ$ (200), $2\theta=82^\circ$ (211). Selain Fe, oksida Cr₂O₃ (#96-210-4123) terdeteksi pada semua sampel meskipun puncaknya tidak terlalu tinggi, disekitar $2\theta=22-25^\circ$. Selain itu, puncak oksida Cr₂O₃ ditemukan juga pada $2\theta=65^\circ$, namun puncak ini berhimpitan dengan puncak Fe. Puncak oksida Cr₂O₃ tertinggi terlihat pada sampel A, dikarenakan komposisi awal pembuatannya sampel A memiliki nilai persen massa Cr lebih tinggi (25%) jika dibandingkan dengan sampel sampel B dan C (20%).



Gambar 3. Pola difraksi sampel A, B dan C.

Pada pengujian XRD didapatkan adanya fasa oksida Cr_2O_3 , sehingga kemungkinan lapisan oksida yang terbentuk adalah lapisan Cr_2O_3 . Namun demikian, diperlukan penelitian lebih mendalam dengan pengujian *Glancing Angle X-ray Diffraction (GAXRD)* yang menggunakan sudut kecil $2-5^\circ$ (*small angle*) XRD untuk analisa lapisan tipisnya [15].

KESIMPULAN

Dari pengujian menggunakan MSB, dapat disimpulkan bahwa pertumbuhan lapisan oksida mengikuti laju parabolik. Didapatkan bahwa besar presentase kandungan Cr (25 Cr dan 20 Cr) dan metode sintesisnya memiliki pengaruh terhadap lapisan oksida yang terbentuk pada uji MSB pada suhu 700°C selama 400 menit. Selain itu, lapisan oksida paduan dengan metode sintesis menggunakan metode ultrasonik memiliki penambahan massa yang lebih besar dibandingkan sintesis menggunakan metode HEM. Selain itu, kandungan O dan C yang terbentuk lebih banyak dibanding paduan dengan sintesis HEM. Hasil pengujian menggunakan XRD didapatkan fasa oksida Cr_2O_3 disamping Fe sebagai fasa utama.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. M. Dubiel and J. Żukrowski, "Phase-decomposition-related short-range ordering in a Fe-Cr alloy," *Acta Mater.*, vol. 61, no. 16, pp. 6207–6212, 2013.
- [2] M. NAKA, M. Nose, I. OKAMOTO, and Y. ARATA, "Corrosion Behavior of Amorphous Fe-Cr-Zr Alloys," *Transactions of JWRI*, Technical Notes, vol. 12, 1983.
- [3] Y. Yang, L. Tan, H. Bei, and J. T. Busby, "Thermodynamic modeling and experimental study of the Fe–Cr–Zr system," *J. Nucl. Mater.*, vol. 441, no. 1, pp. 190–202, 2013.
- [4] T. K. Kim, S. Noh, S. H. Kang, J. J. Park, H. J. Jin, M. K. Lee, J. Jang, C. K. Rhee, "Current Status and Future Prospective of Advanced Radiation Resistant Oxide Dispersion Strengthened Steel (ARROS) Development for Nuclear Reactor System Applications," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 48, no.2, pp. 572-594, 2016.
- [5] B. Gwinner, M. Auroy, D. Mas, A. Saint-Jevin, S. Pasquier-Tilliette, "Impact of the use of the ferritic/martensitic ODS steels cladding on the fuel reprocessing PUREX process," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 428, no. 1–3, pp.110-116, 2012.
- [6] A. Zeybek, S. Pirfo Barroso, K. B. Chong, L. Edwards, and M. E. Fitzpatrick, "Incorporation of Y_2O_3 particles into 410L stainless steel by a powder metallurgy route," *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 23, no. 6, pp. 2120–2130, 2014.
- [7] M. Saber, W. Xu, L. Li, Y. Zhu, C. C. Koch, and R. O. Scattergood, "Size effect of primary Y_2O_3 additions on the characteristics of the nanostructured ferritic ODS alloys: Comparing as-milled and as-milled/annealed alloys using S/TEM," *J. Nucl. Mater.*, vol. 452, no. 1–3, pp. 223–229, 2014.
- [8] M. Silalahi *et al.*, "A New Synthesized Microalloys Steel ODS of High Amplitude Ultrasonically Irradiation," *Makara J. Technol.*, vol. 23, no. 3, pp. 111–118, 2019.
- [9] B. Suharno, D. M. Putra, B. Sugeng, T. Hardi, M. Silalahi, "Effect Of Low Amplitude Irradiated Ultrasonic Method Of Characterization Microalloying Fe-Cr- Y_2O_3 " *International Conference on Earth Sciences and Engineering*, 2017.
- [10] Bandriyana *et al.*, "Microstructures and Hardness of the High Chromium Oxide Dispersion Strengthened Alloy Fe-25Cr- Y_2O_3 Sintered by the Arc Plasma Sintering (APS)," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 333, no. 1, 2018.
- [11] R. Salam, A. Dimiyati, N. Shabrina, and M. Optik, "Pembuatan Baja Oxide Dispersion Strengthened Fe-Cr-Ni Menggunakan Metode Arc Plasma Sintering," *J. Ilm. Tek. Kim.*, vol. 4, no. 1, pp. 39–45, 2020.

- [12] R. Salam and A. Dimiyati, "Uji Fungsi Magnetic Suspension Balance (MSB) Untuk Penelitian Material Suhu Tinggi," Seminar Nasional IX SDM Teknologi Nuklir, *hal.* 242–248, 2013.
- [13] Kusdi Prijono, "Uji Ketahanan Korosi pada Temperatur Tinggi (700°C) dari Logam Paduan Fe-Cr-Y₂O₃ sebagai Bahan Alternatif Kelongsong (Cladding) Bahan Bakar Nuklir", *Journal of Technical Engineering: Pison* vol 2, No 2, pp 32-36, 2019.
- [14] Zenja Jefimova. Possible Reasons for Flaking Appearance During Cold Rolling On An Austenitic Stainless Steel. Degree Project In Technology, First Cycle, 15 Credits Stockholm, Sweden, 2016.
- [15] Bouroushian, Mirtat, "Characterization of Thin Films by Low Incidence X-Ray Diffraction. Crystal Structure Theory and Applications", *Crystal Structure Theory and Applications*, vol.1, 35-39, 2012.