

PENGARUH UNSUR GERMANIUM TERHADAP KETAHANAN KOROSI PADUAN Zr-Nb-Mo-Ge UNTUK MATERIAL KELONGSONG PERUSAHAAN LISTRIK TENAGA NUKLIR

B. Bandriyana, Agus Hadi Ismoyo dan Parikin

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir (PTBIN) - BATAN

Kawasan Puspiptek, Serpong 15314, Tangerang Selatan

e-mail : bandriyana2005@yahoo.com

Diterima: 27 Juli 2012

Diperbaiki: 15 Januari 2013

Disetujui: 13 Februari 2013

ABSTRAK

PENGARUH UNSUR GERMANIUM TERHADAP KETAHANAN KOROSI PADUAN Zr-Nb-Mo-Ge UNTUK MATERIAL KELONGSONG PERUSAHAAN LISTRIK TENAGA NUKLIR.

Sintesis paduan zirkonium Zr-Nb-Mo-Ge dilakukan untuk memperoleh material kelongsong bahan bakar Perusahaan Listrik Tenaga Nuklir (PLTN). Penambahan unsur Germanium (Ge) dapat meningkatkan kekerasan paduan akibat pembentukan presipitat keras Zr-Ge. Analisis pengaruh unsur Ge terhadap ketahanan korosi dan oksidasi suhu tinggi paduan diperlukan untuk evaluasi komposisi unsur paduan bahan kelongsong. Uji ketahanan korosi dalam lingkungan air demin dan uap air suhu tinggi dilakukan pada sampel paduan dengan komposisi prosen berat Ge 0,5 %, 1 % dan 2 %. Uji oksidasi suhu tinggi dilakukan pada suhu 500 °C dan 800 °C selama 8 jam. Perubahan laju oksidasi dianalisis berdasarkan perubahan berat dan lapisan pelindung oksidasi yang terbentuk selama proses pengujian. Hasil pengujian menunjukkan laju korosi dalam lingkungan air demin untuk sampel dengan 0,5 %Ge, 1 %Ge dan 2 %Ge masing-masing sebesar 0,020 MPY, 0,048 MPY dan 0,0457 MPY. Oksidasi pada suhu tinggi 500 °C dan 800 °C selama 8 jam menunjukkan laju oksidasi semakin tinggi dengan meningkatnya kandungan unsur Ge dalam paduan sedangkan tebal lapisan oksida relatif sama sekitar 77 µm. Dari hasil pengujian disimpulkan untuk kandungan Ge 0,5 % hingga 2 % ketahanan korosi paduan cukup baik untuk material kelongsong dan penambahan unsur Ge akan menurunkan ketahanan korosi paduan Zr-Nb-Mo-Ge.

Kata kunci: Paduan, Zirkonium, Germanium, Korosi, Kelongsong

ABSTRACT

EFFECT OF GERMANIUM TO THE CORROSION RESISTANCE OF Zr-Nb-Mo-Ge ALLOY FOR NUCLEAR POWER PLAN FUEL CLADDING MATERIAL.

Syntesis of the Zr-Nb-Mo-Ge alloy was performed to develop a nuclear fuel cladding material for Nuclear Power Plan (NPP). Additional of the Germanium (Ge) element can improve the hardness of the alloy caused by the formation of a hard precipitate of Zr-Ge. Test of the corrosion resistance in the environment of demin water and high temperature steam were necessarily performed to evaluate the alloy composition used as a cladding material. The corrosion resistance test in the demin water and high temperature steam environment was conducted to the sample of the alloy with composition of 0.5 %, 1 % and 2 % Ge. High temperature oxidation test was performed at 500 °C and 800 °C for 8 hours. The change of corrosion rate was analyzed based on the weight gain and the oxidation protective layer growth during oxidation test. The test results shows the corrosion rate in demin water environment of samples with 0.5 %Ge, 1 %Ge and 2 %Ge were around 0.020, 0.048 and 0.0457 MPY respectively. The weight gain produced in the oxidation test at 500 °C and 800 °C during 8 hours increased by increasing of the Ge content, the oxidation layer thickness of the samples were relatively same around 77 µm. It can be concluded from the experiment that the alloy containing of 0.5-2 % weight, have a good corrosion resistance used as a cladding material, while addition of the Ge element will decrease the the corrosion resistance of the Zr-Nb-Mo-Ge alloy.

Keywords: Alloy, Zirconium, Germanium, Corrosion, Cladding

PENDAHULUAN

Litbang material kelongsong saat ini diarahkan untuk memperoleh material yang memenuhi kriteria dan persyaratan untuk kondisi kecelakaan akibat hilangnya sistem pendingin reaktor yang dikenal dengan *Lost of Cooling Accident (LOCA)*. Persyaratan desain untuk kondisi *LOCA* mengacu pada ketahanan material dalam *Regulation USNRC* dengan kriteria, suhu puncak kelongsong maksimum 1.200 °C (2.200 °F), maksimum oksidasi kelongsong total per tahun 17 % dari tebal awal kelongsong [1]. Dalam kondisi *LOCA* ini terjadi kenaikan suhu sampai sekitar 700 °C yang menyebabkan terjadinya korosi akibat oksidasi suhu tinggi dan memungkinkan terjadinya deformasi dalam kelongsong. Oleh karena itu material kelongsong harus didesain dengan ketahanan oksidasi suhu tinggi sekitar 700 °C hingga 900 °C.

Berdasarkan keunggulan sifat nuklir, mekanik dan ketahanan korosi, pilihan utama untuk bahan kelongsong saat ini adalah paduan zirkonium [2]. Masalah ketahanan oksidasi bahan kelongsong ditentukan oleh teknik sintesis dan pengaturan komposisi unsur paduan, aplikasi perlakuan panas dan teknologi proses dalam pembuatan bahan. Peran unsur pemanas dan kombinasi komposisi unsur Fe, Ni, Sn, Cr dan Nb menjadi topik yang menarik dalam penelitian untuk menghasilkan bahan paduan baru yang memenuhi persyaratan operasional. Salah satu paduan komersial yang digunakan dalam PWR adalah zirkaloi 4 dengan komposisi paduan Sn 1,2 % hingga 1,7%, Fe 0,18 % hingga 0,24 %, Cr 0,07 % hingga 0,13% [3]. Zirkaloi 4 ini dalam kondisi *LOCA* mengalami penurunan kekuatan dan ketahanan oksidasi suhu tinggi, oleh karena itu paduan ini dikembangkan menjadi paduan baru yang dikenal dengan Zirlo dengan komposisi paduan Nb 0,9 % hingga 1,13 %, Sn 0,9 % hingga 1,12 %. Unsur Nb terbukti mampu meningkatkan ketahanan korosi suhu tinggi seperti diketahui pada paduan Zr-Nb yang telah digunakan sebagai bahan kelongsong di Rusia [4].

Litbang bahan kelongsong di PTBIN-BATAN dilakukan dengan sintesis paduan Zr-Nb-Mo-Ge. Unsur Mo dirancang untuk meningkatkan ketahanan korosi dan sifat fabrikasi. Hasil penelitian menunjukkan unsur Nb mampu meningkatkan ketahanan oksidasi suhu tinggi sedangkan unsur Ge mampu meningkatkan kekerasan dan kekuatan paduan dengan pengerasan presipitat akibat terbentuknya fasa Zr-Ge [5,6]. Meskipun sifat mekanik paduan meningkat akibat penambahan unsur Ge, masalah korosi dan oksidasi suhu tinggi akibat penambahan Ge perlu diteliti untuk meningkatkan karakteristik paduan dalam memenuhi persyaratan material kelongsong. Pada korosi suhu tinggi, faktor lapisan zirkon-oksida yang terbentuk akibat oksidasi berperan penting sebagai lapisan pelindung. Dengan terbentuknya Zr-Ge akibat penambahan Ge maka kemungkinan yang

timbul adalah berkurangnya pembentukan ZrO. Faktor ini perlu diteliti dengan menganalisis pertambahan Ge terhadap ketahanan oksidasi suhu tinggi.

Makalah ini membahas efek penambahan unsur Ge terhadap korosi dalam paduan Zr-Nb-Mo-Ge baik korosi dalam media air dan khususnya korosi oksidasi suhu tinggi dalam media uap air untuk simulasi kondisi *LOCA*. Perubahan ketahanan korosi akibat penambahan unsur Ge dianalisis berdasarkan pada laju oksidasi, lapisan tipis, kinetika oksidasi, strukturmikro maupun perubahan sifat mekanik. Analisis pengaruh unsur Ge terhadap paduan diharapkan dapat memberikan masukan dalam sintesis dan pengembangan paduan untuk memenuhi persyaratan material kelongsong bahan bakar PLTN.

TEORI

Proses oksidasi suhu tinggi terjadi akibat reaksi unsur dengan oksigen dan membentuk lapisan oksida. Lapisan oksida yang terbentuk akan menempel dipermukaan sehingga terdeteksi adanya pertambahan berat dari bahan yang teroksidasi. Mekanisme oksidasi terjadi dengan proses difusi oksigen anion kedalam kisi zirkon oksida. Kecepatan reaksi dan karakter oksida yang terbentuk bergantung pada jenis unsur dan suhu oksidasi. Untuk bahan zirkaloi, pada awal laju oksidasi meningkat mengikuti kurva parabola, dan secara umum laju oksidasi sebagai fungsi waktu oksidasi ditunjukkan pada Persamaan (1) [7] :

$$W^n = K_n \cdot t \quad \dots \dots \dots \quad (1)$$

Dimana:

- K_n = Konstanta laju oksidasi ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{n}/\text{s}$)
 n = Eksponen laju oksidasi
 t = Waktu iradiasi,detik

Berdasarkan data pengamatan penambahan berat per-satuhan luas (W) sebagai fungsi waktu oksidasi (t), dapat dibuat kurva laju oksidasi yang mendekati bentuk kurva parabola dan selanjutnya nilai eksponen laju oksidasi (n) dapat ditentukan. Dari data pengujian dan laju oksidasi dapat dirumuskan besarnya konstanta laju oksidasi (K_n) sesuai dengan Persamaan (2).

$$K_n = A \exp(-Q/RT) \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

Dimana:

- A = Konstanta ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{n}/\text{s}$)
 Q = Energi aktivasi
 R = Konstanta gas ($\text{cal}/\text{mol} \text{ } ^\circ\text{K}$)
 T = Suhu oksidasi ($^\circ\text{K}$)

Dari Persamaan (2) dapat dibuat kurva linier untuk menunjukkan laju oksidasi dengan mengubah persamaan menjadi $\log K_n$ sebagai fungsi ($1/T$).

METODE PERCOBAAN

Percobaan dilakukan dengan sintesis paduan, uji korosi, uji oksidasi suhu tinggi dan karakterisasi serta uji strukturmikro. Bahan utama yang digunakan untuk sintesis adalah bahan kimia dari produksi ALDRICH dengan kemurnian untuk Zr 99,96 %, Nb dan Mo masing-masing 99,99 % dan Ge 99,98 %. Peleburan dilakukan dalam tungku suhu tinggi dengan pelindung gas argon pada suhu 1850 °C. Komposisi sampel dalam peleburan ditunjukkan pada Tabel 1.

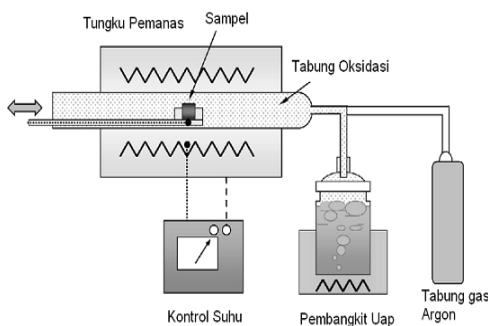
Kandungan zirkonium diatas 95 % mengikuti komposisi paduan material kelongsong komersial, unsur niobium untuk perbaikan ketahanan korosi dan unsur Mo untuk perbaikan sifat mekanik. Pengujian kekerasan dilakukan dengan uji Vickers skala mikro untuk posisi didalam dan pada batas butir. Uji korosi dilakukan dengan pengujian korosi kering dan korosi basah untuk simulasi kondisi operasi kelongsong. Pengujian korosi basah dilakukan di Laboratorium

Korosi PTBIN dengan teknik *Polarisasi Resistance* dengan tegangan -40 mV hingga 40 mV dalam media air demin. Pengujian korosi kering dilakukan dengan uji oksidasi suhu tinggi untuk simulasi kondisi kelongsong bagian luar pada operasi PLTN. Suhu oksidasi diambil 500 °C untuk jaminan dan persyaratan operasi normal dan 800 °C untuk persyaratan pengujian kondisi *LOCA*. Pengukuran pertambahan berat yang terjadi akibat oksidasi dilakukan secara manual menggunakan timbangan dengan ketelitian mikro gram.

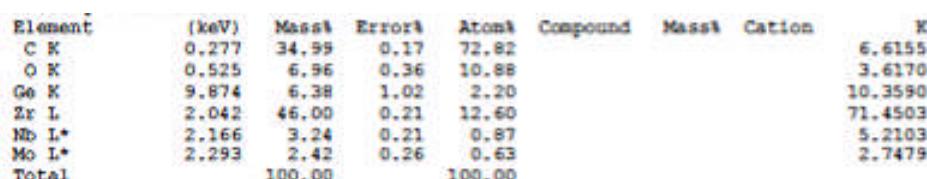
Sampel uji dimasukkan dalam wadah keramik dan ditempatkan di dalam tabung *quartz* yang dipasang pada tungku pemanas. Uap air dialirkan dalam sampel dengan dikungkung oleh gas argon. Setelah selesai waktu oksidasi sampel didinginkan dalam tabung dan selanjutnya dilakukan penimbangan. Pertambahan berat sampel diamati untuk evaluasi proses oksidasi dengan difusi ion oksigen pada lapisan oksida. Waktu oksidasi dilakukan selama 1 jam, 4 jam dan 8 jam. Skema peralatan uji untuk oksidasi suhu tinggi ditunjukkan pada Gambar 1.

Tabel 1. Komposisi sampel paduan Zr-Nb-Mo-Ge

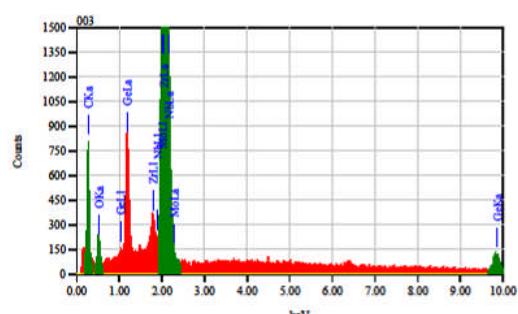
Sampel	Komposisi, w%			
	Zr	Nb	Mo	Ge
Sampel 0,5 Ge	97,2	1	1,3	0,5
Sampel 1 Ge	96,7	1	1,3	1
Sampel 2 Ge	95,7	1	1,3	2



Gambar 1. Skema alat uji oksidasi suhu tinggi



Gambar 2. Hasil uji SEM EDS paduan Zr-Nb-Mo-Ge



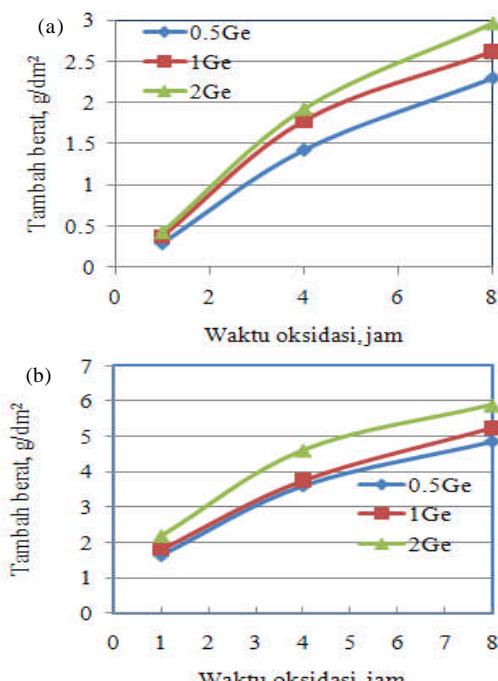
ditunjukkan pada Gambar 2. Hasil uji menunjukkan adanya unsur Zr dan unsur Ge yang terdeteksi dengan jumlah yang mengindikasikan terbentuknya presipitat Zr-Ge. Berdasarkan hasil analisis fasa dan presipitat pada proses sintesis paduan Zr-Nb-Mo-Ge yang telah dilakukan pada penelitian sebelumnya, untuk pengujian ini kemungkinan peningkatan kekerasan bahan terjadi akibat terbentuknya presipitat Zr_3Ge [5].

Uji Korosi Basah

Hasil uji korosi basah sampel paduan Zr-Nb-Mo-Ge dengan komposisi seperti pada Tabel 1, untuk sampel dengan kandungan atom Ge sebesar 0,5 %, 1 % dan 2 % menghasilkan laju korosi masing-masing sebesar 0,02 MPY, 0,048 MPY dan 0,0457 MPY. Laju korosi ini lebih baik dari pada laju korosi sampel zirkaloi-4 sebesar 0,051 MPY yang diuji pada lingkungan pengujian yang sama Untuk pengujian dalam larutan NaCl 0,5M laju korosi paduan Zr-Nb-Mo-0,5Ge adalah 0,0457 MPY, sedangkan untuk zirkaloi 4 sebesar 0,053 MPY. Hasil uji ini menunjukkan ketahanan korosi paduan cukup baik, pengaruh kandungan Ge menunjukkan terjadinya penurunan ketahanan korosi paduan dan masih cukup baik untuk persyaratan bahan kelongsong.

Tabel 2. Hasil uji oksidasi uap pada suhu 500 °C dan 800 °C

Waktu uji (jam)	Pertambahan berat sampel, g/dm ²					
	Suhu oksidasi 500 °C			Suhu oksidasi 800 °C		
	Zr-Ge 0,5	Zr-Ge 1	Zr-Ge 2	Zr-Ge 0,5	Zr-Ge 1	Zr-Ge 2
1	0,288	0,3781	0,435	1,6345	1,8243	2,1793
4	1,4231	1,7787	1,9232	3,6061	3,7581	4,6034
8	2,2978	2,6168	2,9574	4,8612	5,2363	5,8833



Gambar 3. Hasil uji oksidasi suhu tinggi paduan Zr-Nb-Mo-Ge pada suhu (a). 500 °C dan (b). 800 °C

Uji Oksidasi Suhu Tinggi

Hasil uji oksidasi uap air pada suhu 500 °C dan 800 °C disajikan pada Tabel 2 dan kurva pada Gambar 3 yang menunjukkan pertambahan berat sampel sebagai fungsi waktu uji. Dari hasil uji diperoleh kecenderungan yang sama pada kurva laju oksidasi, baik untuk oksidasi suhu 500 °C dan suhu 800 °C. Berdasarkan teori dan hasil uji oksidasi untuk zirkaloi pola kurva oksidasi suhu tinggi tersebut mendekati pola parabolik seperti diamati dari hasil uji zirkaloi-4 [7].

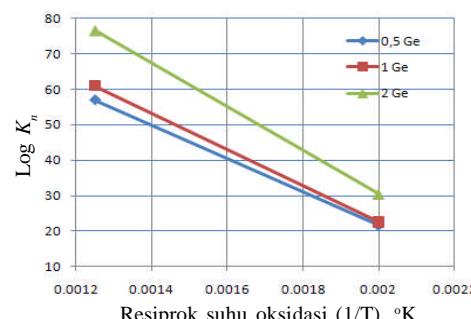
Hasil uji juga menunjukkan faktor penambahan unsur Ge menurunkan ketahanan korosi suhu tinggi. Hal ini dapat diamati dari kenaikan pertambahan berat untuk kandungan Ge yang semakin tinggi. Untuk membandingkan laju oksidasi suhu tinggi dari beberapa sampel dengan perbedaan komposisi pada suhu pengujian yang berbeda dilakukan perhitungan kinetika oksidasi.

Berdasarkan teori kinetika oksidasi suhu tinggi yang disajikan dalam rumus Persamaan (1) dan Persamaan (2) dengan menggunakan data dan kurva pada Tabel 1, dapat dilakukan perhitungan untuk menghasilkan persamaan yang menunjukkan kurva linier laju oksidasi. Hasil pengolahan data berdasarkan rumus Persamaan (1) dan Persamaan (2) dengan iterasi data dari Tabel 1, diperoleh nilai eksponen laju oksidasi (n), konstanta laju oksidasi (K_n) dan persamaan linear konstanta laju oksidasi (K_n) sebagai fungsi suhu oksidasi ($1/T$). Hasil pengolahan ditampilkan dalam Tabel 3 dan Gambar 4.

Dengan substitusi nilai eksponen laju oksidasi (n) ke dalam Persamaan (1) diperoleh persamaan dan laju ketahanan oksidasi suhu tinggi seperti ditampilkan juga dalam Gambar 3. Untuk oksidasi pada suhu 500 °C laju oksidasi membentuk kurva lengkung dengan laju yang tajam, sedang untuk suhu 800 °C laju oksidasi semakin datar mendekati kurva ideal parabola dengan nilai n antara 1,9078 hingga 2,0939. Gambar 4 menunjukkan

Tabel 3. Laju oksidasi paduan Zr-Nb-Mo-Ge

Sampel	Persamaan konstanta laju oksidasi	Eksponen laju oksidasi n,				Laju oksidasi K_n
		T=500 °C	T=800 °C	T=500 °C	T=800 °C	
0,5 Ge	$K_n = 702 \exp(-2692), (1/T)$	1,0013	1,9078	21,54131	57,03438	
1 Ge	$K_n = 792 \exp(-2750), (1/T)$	1,0749	1,9721	22,57839	61,04759	
2 Ge	$K_n = 1726 \exp(-3124), (1/T)$	1,0849	2,0939	30,33083	76,62365	



Gambar 4. Laju oksidasi paduan Zr-Nb-Mo-Ge

perkiraan laju oksidasi antara suhu 500 °C dan 800 °C. Laju oksidasi meningkat untuk lingkungan suhu yang lebih tinggi ditunjukkan dengan bertambahnya nilai log K_n .

Pengaruh kandungan Ge dalam paduan terhadap laju dan ketahanan oksidasi suhu tinggi tampak dalam laju pertambahan berat pada Gambar 1, yang dijelaskan lebih detail dalam laju oksidasi pada Gambar 4 dengan *slope* dari kurva linear. Peningkatan kandungan Ge meningkatkan laju oksidasi, demikian pula kenaikan suhu meningkatkan laju oksidasi.

Strukturmikro dan Lapisan Oksida

Gambar 5 menunjukkan strukturmikro paduan Zr-Nb-Mo-Ge hasil pengamatan dengan mikroskop optik. Pembentukan lapisan oksida sebagai pelindung oksidasi dapat diamati pada ketiga sampel dengan ketebalan yang relatif sama. Berdasarkan pengukuran dengan skala perbesaran pada hasil foto dari pengujian mikroskop optik diperoleh tebal lapisan untuk sampel dengan kandungan Ge 0,5 %, 1 % dan 2 % w masing-masing

adalah 78 µm, 77 µm dan 75 µm. Lapisan pelindung yang diperkirakan adalah zirkonium oksida terlihat homogen dan tidak terbentuk porus dan belum teramatid adanya gejala pengelupasan lapisan sampai dengan pengujian selama 8 jam oksidasi. Identifikasi fasa dan unsur pada lapisan oksida dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope- Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (SEM-EDS)* belum dilakukan. Diperkirakan hasil uji tidak berbeda dengan hasil pengujian paduan dengan komposisi 0,5 %Ge pada suhu 700 °C yang menunjukkan adanya unsur Zr dan O pada lapisan, diperkirakan lapisan yang terbentuk adalah zirkonium oksida.

KESIMPULAN

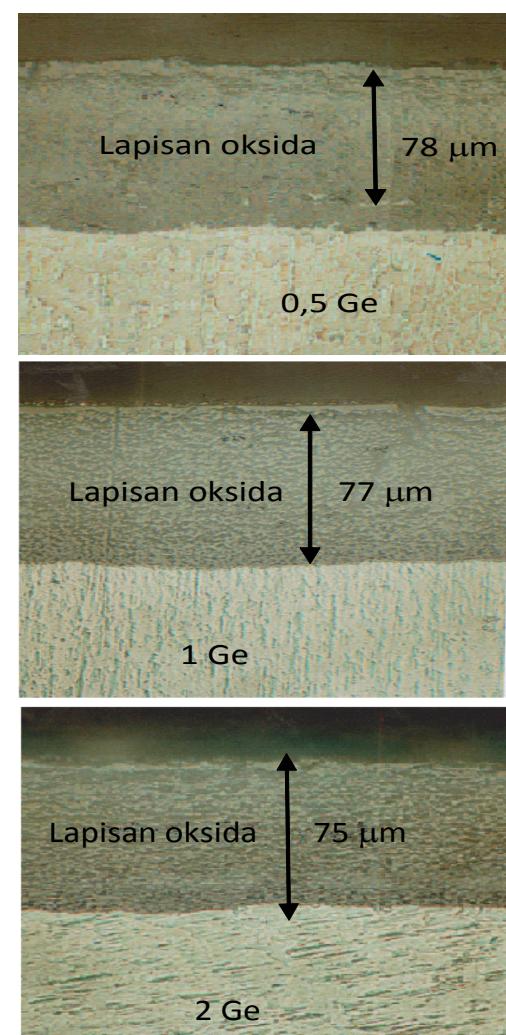
Paduan Zr-Nb-Mo-Ge dengan kandungan Ge sebesar 0,5 % hingga 2 % mempunyai kekerasan dan ketahanan korosi yang cukup baik untuk digunakan sebagai alternatif material kelongsong bahan bakar Perusahaan Listrik Tenaga Nuklir (PLTN) tipe PWR. Penambahan unsur Ge dapat memperbaiki sifat mekanik dengan peningkatan kekerasan akibat pembentukan presipitat Zr-Ge tetapi menyebabkan penurunan dalam ketahanan korosi. Hasil uji korosi dilingkungan air demin menunjukkan untuk sampel dengan kandungan atom Ge sebesar 0,5 %, 1 % dan 2 % w menghasilkan laju korosi masing-masing sebesar 0,02 MPY, 0,048 MPY dan 0,0457 MPY. Laju korosi ini lebih baik dari pada laju korosi sampel zirkaloi-4 sebesar 0,051 MPY yang diuji pada air demin dengan kondisi pengujian yang sama. Laju oksidasi pada suhu 500 °C dan 800 °C selama 8 jam menunjukkan laju semakin tinggi dengan meningkatnya kandungan unsur Ge dalam paduan sedangkan tebal lapisan oksida relatif sama sekitar 77 µm.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Ir. Djoko Hadi Prayitno, M.T. di PTNBR-BATAN, Peneliti dan Teknisi di Bidang Bahan Industri Nuklir PTBIN-BATAN yang banyak membantu dalam pengujian di laboratorium dan penyusunan karya tulis ini.

DAFTAR ACUAN

- [1]. PAUL M., CLIFFORD, Strategy for Revising Fuel Cladding Acceptance Criteria, *U.S. NRC Regulatory Information Conference*, Division of Safety Systems, Nuclear Reactor Regulation, Washington, (2008)
- [2]. B. LUSTMAN, KERZE JR., *The Metallurgy of Zirconium*, 1st Edition, Mc. Graw-Hill Book Co., New York, (1955)
- [3]. D. H. PRAYITNO, Uniform of Zircaloy-4 under Isothermal Oxidation at High Temperature, *International Conference at Neutron Scattering*, BATAN, (2007)



Gambar 5. Strukturmikro paduan Zr-Nb-Mo-Ge (Mikroskop optik non etsa P 500x)

- [4]. STEIBURG, M., et.all, Status of Studies on High Temperature Oxidation and Quench Behavior of Zircaloy-4 and E110 Cladding Alloys, *The 3rd European Review Meeting on Severe Accident Research* (ERMSAR-2008), (2008)
- [5]. B.BANDRIYANA, AGUS HADI ISMOYO, PARIKIN, Penelitian dan Pengembangan Paduan Zirkonium untuk Material Kelongsong PLTN, *Prosiding Seminar Nasional Pengembangan Energi Nuklir V*, P2EN-BATAN, (2012)
- [6]. C. TOSHINORI, N. FUMIHISA, TOYOSI F., *Nuclear Engineering and Technology*, **41** (2), (2009), Special Issue on the Water Reactor Fuel Performance Meeting (2008)
- [7]. HYUNG HOON KIM, et.al, *Journal of Material Science and Technology*, (2010)