
EFEK PENAMBAHAN DOPAN TERHADAP KARAKTERISTIK PELET UO_2 SINTER

Etty Mutiara dan Tri Yulianto

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir, BATAN

Kawasan Puspiptek Serpong

e-mail : emutiara@batan.go.id

(Naskah diterima:23 April 2013, disetujui: 26 Mei 2013)

ABSTRAK.

EFEK PENAMBAHAN DOPAN TERHADAP KARAKTERISTIK PELET UO_2 SINTER. Telah dikembangkan bahan bakar PWR berderajat bakar tinggi melalui fabrikasi pelet UO_2 dengan menambahkan dopan Cr_2O_3 , MgO atau V_2O_5 . Penambahan dopan dimaksudkan agar diperoleh pelet UO_2 dengan karakteristik yang lebih baik yang ditandai dengan pelet berbutir besar dan densitas yang lebih besar dari 94% TD. Pada pelet UO_2 sinter berbutir besar, jalur difusi bebas merata akan meningkat dan akan menurunkan laju pelepasan gas hasil fisi sehingga derajat bakarnya dapat ditingkatkan. Fabrikasi pelet UO_2 berbutir besar dilakukan dengan menambahkan 0,1% sampai 0,9% berat dopan Cr_2O_3 , MgO atau V_2O_5 pada saat pengompakan pelet UO_2 dan disinter pada temperatur 1700 °C dengan laju pemanasan 250 °C per jam selama 4 jam dalam suasana gas hidrogen. Selanjutnya dilakukan karakterisasi pelet sinter UO_2 -dopan yang meliputi pengujian visual, pengukuran dimensi, pengukuran densitas dan uji ceramografi untuk mendapatkan informasi tentang pengaruh penambahan dopan terhadap karakteristik (besar butir dan densitas) pelet sinter UO_2 -dopan. Dari kegiatan ini akan dapat ditentukan jenis dopan yang paling efektif mempengaruhi proses sinter pada prosentase penambahan tersebut serta diperoleh pelet UO_2 berbutir besar yang memenuhi persyaratan densitas dalam rangka peningkatan kehandalan bahan bakar UO_2 sebagai bahan bakar PWR berderajat bakar tinggi.

Kata kunci: pelet, UO_2 , sintering, dopan, butir besar, densitas.

ABSTRACT

EFFECT OF DOPANT ADDITION ON THE CHARACTERISTIC OF UO_2 PELLETS. A high burn-up UO_2 fuel pellet has been developed by dopant addition. The purpose of adding a small amount Cr_2O_3 , MgO or V_2O_5 dopant below 1% weight into UO_2 matrix is to obtain better characteristic of UO_2 pellet with coarser grains and higher density. In large grain microstructure of UO_2 pellet, as the mean value of gas diffusion free path increases, the amount of fission gas released from the pellet will be suppressed, and the fuel burn-up can be increased. The fabrication of doped- UO_2 pellets was done by compacting a mixture of UO_2 -dopant powder and sintering at a temperature of 1750 °C with holding time of 4 hours in hydrogen atmosphere. Characterization of UO_2 -dopant pellet involves visual examination, dimensional and density measurement, and ceramography test to study the effect of dopant addition on density and grain size. In this research, the determination of the specific amount of dopant into UO_2

matrix is technically important for the acquisition of large grains microstructure to meet the density requirements in order to improve the reliability of high burn-up UO₂ fuel.

Keywords: pellet, UO₂, sintering, dopant, large grain, density.

PENDAHULUAN

Pada PLTN tipe PWR, pelet UO₂ terus dikembangkan untuk meningkatkan kinerjanya melalui peningkatan derajat bakarnya (*burn up*). Sampai saat ini pelet UO₂ telah mampu dibakar hingga mencapai 110 MWd/kg pada eksperimen di reaktor uji dengan pengembangan pelet, kelongsong dan bahan struktur lainnya^[1]. Peningkatan derajat bakar pelet UO₂ akan menurunkan kebutuhan bahan bakar baru per energi yang dihasilkan^[1].

Bahan bakar PWR berderajat bakar (*burn-up*) tinggi menuntut peningkatan kehandalan bahan bakar UO₂. Salah satu upaya untuk memenuhi tuntutan tersebut adalah dengan fabrikasi pelet UO₂ berbutir besar berukuran lebih besar dari yang saat ini digunakan yang berkisar antara 10-20 µm. Pada pelet UO₂ yang berbutir besar, ukuran butir dan porositas akan meningkat sementara area batas butir turun, sehingga jalur difusi bebas merata meningkat dan laju pelepasan gas hasil fisi akan lebih rendah dibandingkan pelet UO₂ dengan ukuran butir yang lebih kecil^[2]. Hal ini harus diimbangi dengan peningkatan ketahanan plastisitas pelet UO₂ untuk meningkatkan kemampuan retensi/pengungkungan gas hasil fisi pada *burn-up* tinggi sementara kemampuan mencapai densitas yang dipersyaratkan oleh reaktor pengguna tetap dapat dipertahankan^[2-4].

Pelet UO₂ berbutir besar dapat diperoleh melalui proses *annealing* pelet UO₂ dalam waktu yang cukup lama pada temperatur tinggi atau dengan penambahan dopan keramik pada pelet UO₂ dalam konsentrasi tertentu^[4]. Dopan yang dapat ditambahkan antara lain TiO₂, Nb₂O₅, Cr₂O₃, CaO atau V₂O₅^[2,3]. Pada penelitian ini pelet

UO₂ berbutir besar diperoleh dengan menambahkan serbuk dopan keramik padaserbuk UO₂.

Secara umum, proses penyinteran pelet bahan keramik berlangsung dalam dua tahap yaitu proses densifikasi dan pertumbuhan butir. Dalam beberapa kasus, proses densifikasi dan pertumbuhan butir berlangsung secara simultan, namun pada umumnya kedua proses tersebut berlangsung secara berurutan, diawali dengan tahap densifikasi dan dilanjutkan pertumbuhan butir sebagai tahap akhir sintering setelah densitas maksimum dicapai^[5]. Kehadiran dopan keramik dalam pelet UO₂ dapat mempengaruhi proses penyinteran pelet UO₂ baik pada tahap densifikasi maupun pertumbuhan butir.

Tujuan penambahan dopan dalam proses penyinteran adalah untuk meningkatkan laju densifikasi dan laju pertumbuhan butir. Pada kasus lainnya, penambahan dopan dimaksudkan untuk meningkatkan laju densifikasi dan menghambat pertumbuhan butir sehingga diperoleh pelet dengan densitas tinggi dan berbutir halus^[6,7]. Pada intinya penambahan dopan dimaksudkan untuk mengendalikan laju perpindahan/difusi atom sepanjang batas butir pada tahap densifikasi maupun laju migrasi batas butir pada tahap pertumbuhan butir setelah tahap densifikasi selesai berlangsung dan hal ini tergantung pada faktor ukuran, valensi, konsentrasi dan solubilitas/kelarutan dopan dalam matriks^[6].

Kehadiran dopan keramik dengan diameter dan valensi tertentu akan mengubah jarak antar atom dan konsentrasi cacat titik lokal dalam kisi UO₂ sehingga akan mengubah koefisien difusi atom dan laju penyinteran secara keseluruhan^[8].

Faktor ukuran akan mempengaruhi besar energi yg timbul karena interaksi elastis antara kation dopan dengan ion di sekelilingnya. Adanya perbedaan ukuran antara kation dopan dengan kation tuan rumah (kation Uranium untuk UO_2) maka terjadi distorsi kisi dan perbedaan energi regangan elastis antara tempat (*site*) dengan dopan dan lokasi tanpa dopan^[9,11]. Besar energi tersebut bergantung pada perbedaan ukuran keduanya (*size misfit*), sehingga dopan tersebut dapat berfungsi menurunkan atau sebaliknya memperbesar energi aktivasi untuk difusi atomik pada batas butir dan migrasi batas butir^[9,10]. Untuk ukuran kation dopan yang lebih kecil dari kation tuan rumah, dengan semakin kecil diameter kation dopan dibanding kation tuan rumah maka semakin besar distorsi kisi dan semakin kuat interaksi saling tarik kation dopan dengan cacat titik. Hal ini meningkatkan diffusivitas kation dopan atau kation Uranium melalui penurunan entalpi migrasi^[11]. Untuk dopan yang berukuran lebih besar dari kation tuan rumah maka dopan tersebut akan mempengaruhi mobilitas batas butir via *solute drag effect*^[11-12]. *Solute drag effect* ini juga berlaku untuk kation dopan yang berukuran lebih kecil dari kation tuan rumah yang mensegresi di batas butir sehingga menghambat mobilitas/migrasi batas butir saat proses pertumbuhan butir. Sebagai contoh, *solute drag effect* ini terjadi pada kasus penambahan dopan Y^{3+} pada sintering keramik CeO_2 . Penambahan dopan tersebut tidak memberikan efek yang signifikan terhadap perilaku densifikasi/peningkatan densitas, tetapi menyebabkan penurunan yang cukup signifikan pada ukuran butir pelet hasil sinter jika dibandingkan pelet CeO_2 tanpa dopan^[13-14].

Faktor valensi mempengaruhi interaksi elektrostatik (*charge mismatch*) karena perbedaan valensi antara kation dopan keramik dan kation tuan rumah menimbulkan cacat titik dengan konsentrasi

tertentu yang terkompensasi secara elektronik^[9-11]. Cacat titik dan kation dopan akan berinteraksi dan memodifikasi *electrostatic space-charge potential* yang dikenal dengan istilah efek muatan ruang (*space charge effect*). Konsep muatan ruang (*space charge*) ini berlaku pada lokasi dopan berada baik sebagai kation interstisi maupun substitusi^[9-11]. Pada lokasi dopan, semakin kecil ukuran kation dopan dibanding kation tuan rumah maka interaksi dengan cacat titik semakin menguat dan mempengaruhi migrasi cacat tersebut. Semakin kecil valensi dopan yang ditambahkan maka konsentrasi cacat semakin tinggi, sehingga laju migrasi cacat atau laju difusi kation akan semakin tinggi, laju densifikasi menguat sedangkan proses pertumbuhan butir tidak tergantung pada valensi dopan melainkan pada ukuran dopan^[11,15].

Pada kondisi penyinteran dengan temperatur, media dan waktu sinter yang sama, untuk satu jenis dopan yang ditambahkan, maka hasil kompetisi akhir atau korelasi kooperatif kedua faktor tersebut (faktor ukuran dan faktor valensi) yang akan menentukan pencapaian densitas dan ukuran butir pelet hasil sinter^[8,10-11,14]. Hasil kompetisi tersebut berupa kemampuan untuk menurunkan energi aktivasi atau meningkatkan laju difusi ionik dan laju migrasi batas butir selama proses densifikasi dan proses pertumbuhan butir, atau sebaliknya.

Pada penelitian inidopan yang akan ditambahkan pada serbuk UO_2 adalah bahan keramik Cr_2O_3 , MgO dan V_2O_5 masing-masing sebanyak 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; dan 0,9% berat. Pemilihan dopan didasarkan pada beda muatan dan diameter kation dopan dengan kation U^{4+} untuk mengetahui efek akhir dari kompetisi beberapa mekanisme yang mungkin terjadi selama proses sintering pelet UO_2 -dopan. Melalui pengukuran densitas dan diameter butir pelet hasil sinter akan dapat ditentukan

jenis dopan yang paling efektif mempengaruhi proses sinter pada prosentase penambahan tersebut. Dari penelitian ini diharapkan diperoleh pelet UO₂ berbutir besar dan memenuhi persyaratan densitas pelet UO₂ reaktor pengguna dalam rangka peningkatan kehandalan bahan bakar UO₂ sebagai bahan bakar PWR berderajat bakar (*burn-up*) tinggi.

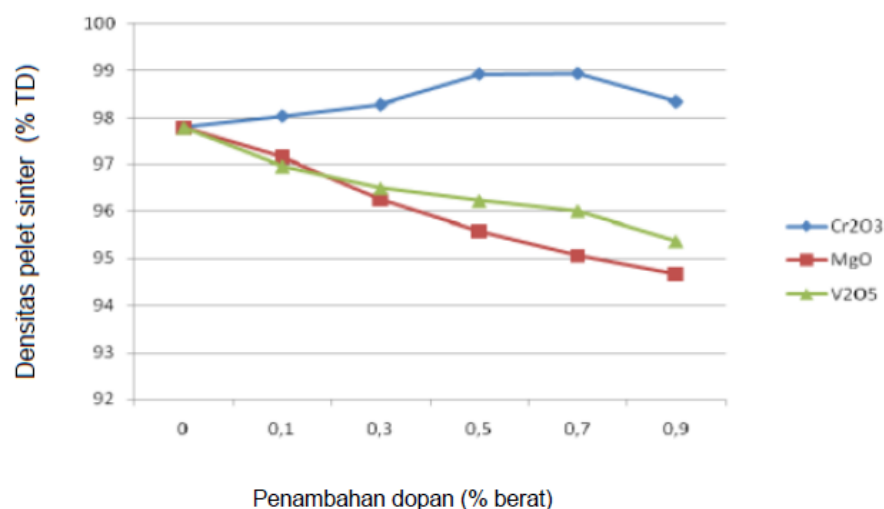
TATA KERJA

Fabrikasi pelet UO₂-dopan dilakukan dengan mencampurkan serbuk dopan (Cr₂O₃, MgO dan V₂O₅) dan serbuk UO₂ dengan variasi fraksi serbuk dopan masing-masing 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; dan 0,9% berat. Serbuk dopan yang digunakan berdiameter 100 mikron dan serbuk UO₂ yang digunakan mempunyai distribusi ukuran 75-850 µm. Campuran tersebut dikompakan dengan tekanan pengompakan 5 MP (*Mechanical Pressure*) menggunakan mesin kompaksi Komage. Pelet mentah UO₂-dopan selanjutnya disinter pada temperatur sinter 1700 °C dengan laju pemanasan 250 °C per jam dan waktu penyinteran 4 jam menggunakan tungku sinter Degussa. Media penyinteran adalah

gas H₂ dengan tekanan 10-27 mbar. Selanjutnya dilakukan karakterisasi pelet sinter UO₂-dopan yang meliputi pengujian visual, pengukuran dimensi, pengukuran densitas dan uji ceramografi untuk mendapatkan informasi ukuran butir. Data dimensi pelet diperoleh dengan cara mengukur tinggi dan diameter pelet menggunakan jangka sorong. Pengukuran densitas pelet dilakukan dengan cara membagi hasil pengukuran berat pelet menggunakan timbangan analitik dengan hasil perhitungan volume berdasarkan pengukuran dimensi. Untuk memperoleh informasi ukuran butir pelet sinter UO₂-dopan digunakan mikroskop optik dengan perbesaran 100x.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Densitas pelet sinter UO₂-dopan untuk tiga macam dopan dengan variasi prosentase penambahan dopan ditunjukkan oleh Gambar 1 dan besar butir ditunjukkan oleh Gambar 2. Foto strukturmikro pelet sinter UO₂ dengan dan tanpa dopan menggunakan mikroskop optik dengan perbesaran 100x diperlihatkan pada Gambar 3.

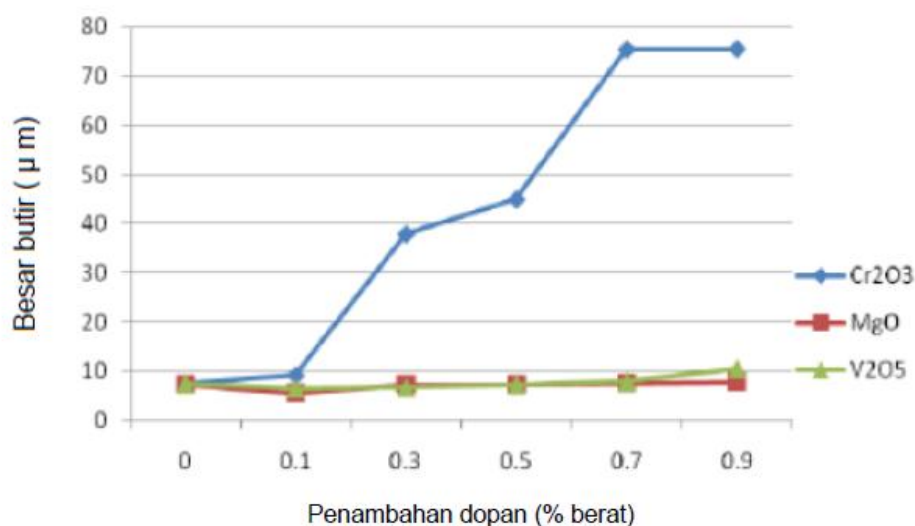


Gambar 1. Grafik hubungan kadar dopan terhadap densitas pelet sinter UO₂-dopan.

Pada Gambar 1 terlihat bahwa densitas pelet sinter UO_2 -dopan Cr_2O_3 meningkat dengan bertambahnya prosentase dopan untuk kondisi penyinteran yang sama, sedangkan pada penambahan dopan MgO dan V_2O_5 memperlihatkan penurunan densitas pelet sinter untuk prosentase dopan yang semakin tinggi. Hal ini dapat dijelaskan bahwa peran dopan pada mekanisme densifikasi saat penyinteran terjadi *solute drag effect*.

Jari-jari ionik U^{4+} , Mg^{2+} , Cr^{3+} dan V^{5+} secara berurutan masing-masing sebesar 0,097 nm ; 0,089 nm; 0,07 nm dan 0,62 nm. Ketiga dopan yang ditambahkan memiliki jari-jari ionik lebih kecil dibanding jari-jari kation U^{4+} . Bila ditinjau dari faktor ukuran (*size misfit*) sebagaimana telah dijelaskan maka densitas pelet sinter UO_2 -dopan V_2O_5 akan menunjukkan harga yang lebih tinggi dibanding densitas pelet sinter UO_2 -dopan Cr_2O_3 dan densitas pelet sinter UO_2 -dopan Cr_2O_3 akan memberikan harga

yang lebih tinggi dibanding densitas pelet sinter UO_2 – dopan MgO . Berdasarkan data densitas pada Gambar 1, hal ini hanya berlaku untuk pelet sinter UO_2 -dopan Cr_2O_3 sedangkan densitas pelet sinter UO_2 -dopan MgO dan pelet sinter UO_2 -dopan V_2O_5 memberikan harga lebih rendah dibanding densitas hasil sinter pelet UO_2 tanpa dopan. Ada kemungkinan terjadi *solute drag effect* pada proses penyinteran pelet UO_2 dengan dopan MgO dan dopan V_2O_5 dimana dopan tersebut mensegresi di batas butir dan mengganggu proses difusi pada tahap densifikasi. Semakin banyak dopan MgO atau dopan V_2O_5 yang ditambahkan maka densitas pelet sinter UO_2 semakin turun dan memberikan harga densitas yang lebih rendah dibanding tanpa dopan. *Solute drag effect* ini juga terjadi pada tahap pertumbuhan butir untuk penyinteran pelet UO_2 dengan dopan MgO dan V_2O_5 sebagaimana diperlihatkan pada Gambar 2.



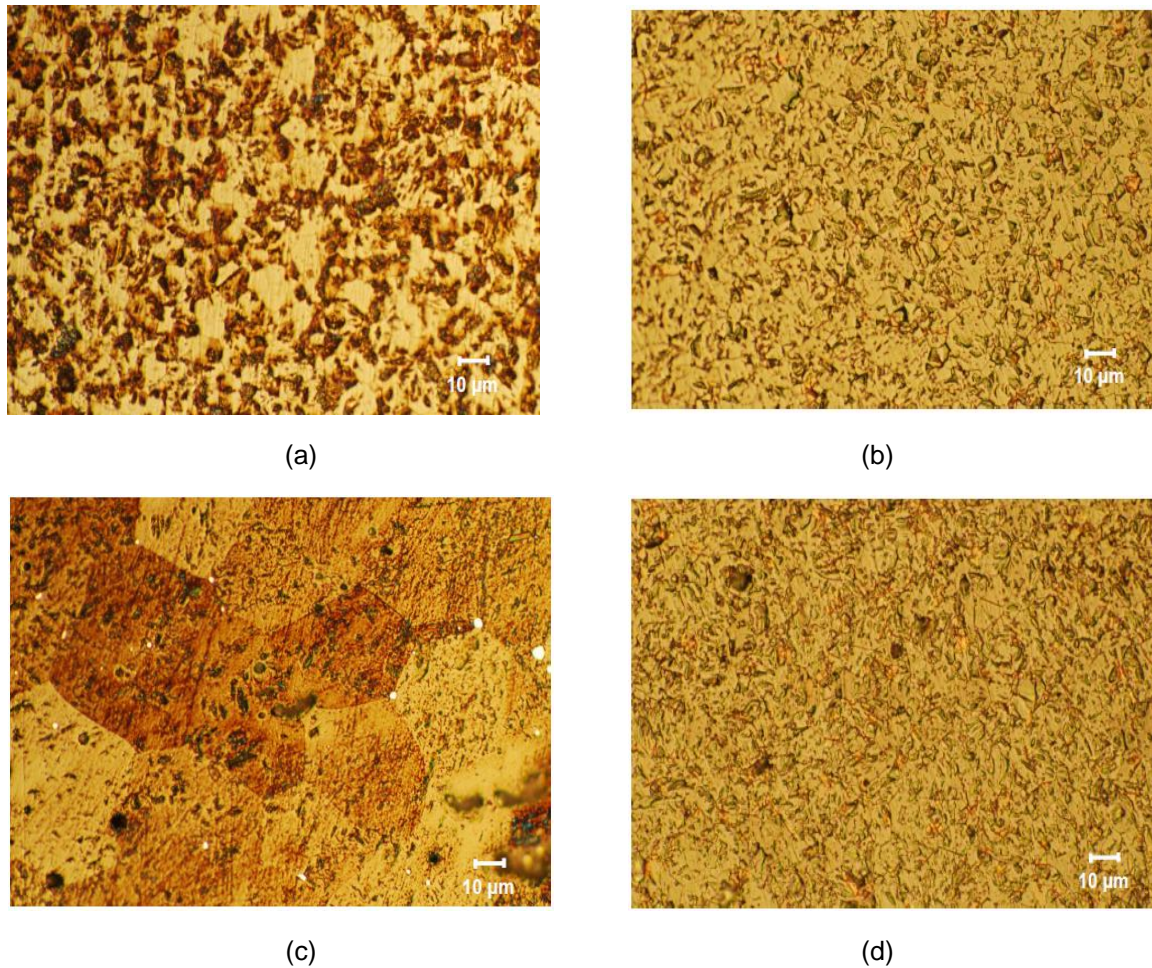
Gambar 2. Grafik hubungan kadar dopan terhadap besar butir pelet sinter UO_2 -dopan.

Penambahan dopan MgO atau V_2O_5 memperlambat mobilitas batas butir sehingga tidak memberikan efek yang signifikan pada pertumbuhan butir dibandingkan dengan pertumbuhan butir pada pelet UO_2 tanpa dopan. Hal ini dapat

dilihat dari ukuran butir pelet sinter UO_2 -dopan MgO dan pelet sinter UO_2 -dopan V_2O_5 sebagaimana diperlihatkan oleh Gambar 2 dan 3 yang berukuran hampir sama dengan pelet sinter UO_2 tanpa dopan, untuk berbagai prosentase penambahan

dopan. *Solute drag effect* tidak terjadi pada penyinteran pelet UO₂ dengan dopan Cr₂O₃ pada prosentase penambahan tertentu. Hasil komputasi struktur elektronik UO₂ dengan dopan Cr₂O₃ menyatakan bahwa kation Cr pada batas butir memodifikasi

densitas elektron di sekitar kation U dan anion O sedemikian rupa sehingga melemahkan/merelaksasi ikatan U-O dan meningkatkan mobilitas kation dan batas butir yang berkontribusi dalam tahap densifikasi dan pertumbuhan butir^[16].



Gambar 3. Foto strukturmikro pelet sinter UO₂ dengan perbesaran 500x, (a). UO₂ tanpa dopan; (b). UO₂ + 0,5 % MgO, (c). UO₂ + 0,5 % Cr₂O₃, (d). UO₂ + 0,5 % V₂O₅.

Valensi masing-masing kation U dan dopan Mg, Cr dan V secara berurutan adalah +4, +2, +3 dan +5. Ditinjau dari faktor valensi (*charge mismatch*), semakin kecil valensi dopan yang ditambahkan dibanding valensi kation uranium, maka konsentrasi cacat semakin tinggi dan semakin besar interaksi elektrostatis antara cacat titik dengan kation dopan^[9,10,11]. Hal ini akan

meningkatkan laju migrasi cacat atau laju difusi kation. Dapat dikatakan juga bahwa dengan semakin kecil valensi dopan maka semakin efektif dopan tersebut mempengaruhi laju difusi atau laju densifikasi pada temperatur penyinteran yang sama^[11]. Laju difusi pada proses densifikasi pelet UO₂-dopan MgO akan lebih tinggi dibanding pada pelet UO₂-dopan

Cr_2O_3 dan laju difusi pada pelet UO_2 -dopan Cr_2O_3 akan sama dengan laju difusi pada pelet sinter UO_2 -dopan V_2O_5 . Faktor valensi ini akan berkompetisi dengan faktor ukuran dalam pengendalian proses sintering secara keseluruhan^[8,10,11,14]. Proses dominan yang terjadi karena adanya dopan merupakan hasil akhir kompetisi kedua faktor tersebut.

Gambar 1 dan 2 memperlihatkan hasil kompetisi dari beberapa faktor dengan keberadaan dopan terhadap proses sintering pelet UO_2 dengan dan tanpa dopan. Dari ketiga dopan yang ditambahkan maka Cr_2O_3 merupakan dopan yang efektif untuk mendapatkan pelet sinter UO_2 dengan ukuran butir yg lebih besar dan densitas yang tinggi dibanding dopan MgO dan dopan V_2O_5 .

SIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa penambahan dopan Cr_2O_3 pada pelet UO_2 dapat memperbesar ukuran butir dan meningkatkan densitas pelet UO_2 -dopan selama proses penyinteran. Penambahan dopan Cr_2O_3 sebanyak 0,7% akan memberikan ukuran butir dan densitas pelet sinter UO_2 -dopan yang maksimal yaitu sebesar 75 μm dan 99%TD. Penambahan dopan MgO dan V_2O_5 sampai dengan 0,9% akan menurunkan densitas pelet sinter UO_2 -dopan dan tidak memberikan pengaruh yang signifikan pada ukuran butir pelet sinter UO_2 -dopan bila dibandingkan dengan pelet sinter UO_2 tanpa penambahan dopan.

DAFTAR PUSTAKA

[1]. IAEA-TECDOC-1374. (2003).
[2]. Song K.W., Jeong Y.H., Kim K. S., Bang J.G., Chun T.Y., Kim H.K. and Song K.N. (2008). High Burnup Fuel Technology In Korea, Nuclear

Engineering And Technology, Vol.40 No.1 p.21-36.

- [3]. Song K.W., Jeon K.L., Jang Y.K., Park J.H. and Koo Y.H. (2009). Progress In Nuclear Fuel Technology In Korea, Nuclear Engineering And Technology, Vol.41 No.4 p.493-520.
- [4]. Nonon, C. et al. (2004). PCI Behavior of Chromium Oxide-Doped fuel, Seminar Proceedings: Pellet-clad Interaction in Water reactor Fuel, France
- [5]. Mehdi Mazaheri. (2009). Sintering of titania nanoceramic: Densification and grain growth. *Ceramics International*, Volume 35, Issue 2, March 2009, Pages 685–691
- [6]. Gislaine Bezerra Pinto Ferreira et al. (2012). Two-Step Sintering Applied to Ceramics. *Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques*.
- [7]. Martin P. Harmer. (2010). Interfacial Kinetic Engineering: How Far Have We Come Since Kingery's Inaugural Sosman Address?. *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 [2] 301–317
- [8]. De Jonghe L.C., Rahaman M.N. (2003). *Sintering of Ceramic. Handbook of Advanced Ceramics*, Elsevier, p.192.
- [9]. Wonyoung Lee, et al. (2013). Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites. *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 7909–7925.
- [10]. Qinglei Wang ,et al. (2004). Grain boundary segregation in Yttrium-doped polycrystalline TiO_2 . *Acta Materialia*, Volume 52, Issue 4, Pages 809-820.
- [11]. Pei-Lin Chen and I-Wei Chen. (1996). Grain Growth in CeO_2 : Dopant Effect, Defect Mechanism, and Solute Drag. *J. Am. Ceram. Soc.* 79[7] 1793-1800.
- [12]. Liang A. Xue, et al. (1991). Superplastic Alumina Ceramics with

- Grain Growth Inhibitor. J. Am. Ceram. Soc. 74[4] 842-845.
- [13]. T.S. Zhang, et al. (2003). Effects of dopant concentration and aging on the electrical properties of Y-doped ceria electrolytes. Solid State Sciences, Volume 5, Issues 11–12, Pages 1505–1511.