

## KINETIKA PERTUMBUHAN BUTIR PADUAN Zry-4 Sn RENDAH

**Sugondo**

Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir - BATAN

Kawasan PUSPIPTEK, Serpong, Tangerang Selatan 15314, Banten

*e-mail:* sugondo@batan.go.id

(Naskah diterima tanggal: 16-08-2012, disetujui tanggal: 12-09-2012)

### ABSTRAK

**KINETIKA PERTUMBUHAN BUTIR PADUAN Zry-4 Sn RENDAH.** Pada penelitian ini dikorelasikan antara pengaruh Fe dalam paduan Zry-4 Sn rendah terhadap energi aktivasi pertumbuhan butir (mikrostruktur lamellar–asikular) pada kondisi variasi temperatur perlakuan panas. Tujuan penelitian ini ialah untuk memprediksi besar butir pada temperatur dan waktu perlakuan panas yang berkaitan dengan sifat mekanis yang diinginkan. Disiapkan Zry-4 Sn rendah dengan variasi unsur paduan Fe (0,5; 0,75; dan 1,0%). Kemudian dilakukan *quenching* dalam air pada temperatur 1050 °C, dan anil pada temperatur 400, 500, 600, dan 700 °C, selama 4 jam. Analisis yang dilakukan meliputi metalografi menggunakan mikroskop optik dan ukuran butir ditentukan dengan metode lamelar. Mikrostruktur Zry-4 Sn rendah (ELS) dengan kadar Fe antara 0,5% sampai 1,0% termasuk tipe lamellar–asikular dengan ukuran butir berbanding lurus dengan penambahan pepadu. Energi aktivasi dapat digunakan untuk memperkirakan waktu dan temperatur perlakuan panas. Pertumbuhan butir mengikuti teori pengurangan energi batas butir dan bentuk mikrostruktur dipengaruhi oleh senyawa intermetalik unsur pepadu Fe dengan unsur pepadu lain.

**Kata kunci:** kinetika pertumbuhan butir, paduan Zry-4 Sn rendah (ELS), perlakuan panas, ukuran butir, presipitat, bentuk butir.

### ABSTRACT

**GRAIN GROWTH KINETICS OF LOW Sn Zry-4 ALLOY.** In this research was correlated the effect of alloying Fe in low Sn Zry-4 alloy to the grain growth (lamellar–acicular microstructure) at the condition of the temperature variation during heat treatment and to the characterization of the mechanical properties. The objective of this research was to predict the grain size as the temperature and the time of the heat treatment which was correlated to the designed mechanical properties. It was prepared low Sn Zry-4 alloy with the Fe alloying element variation (0,5%, 0,75%, and 1,0%). The treatments were covered quenching in water from 1050 °C and anneal at 400, 500, 600, and 700 °C for 4 hours. The analysis was covered metalography by an optical microscope. The microstructure of the low Sn Zry-4 alloy (ELS) with Fe content in range of 0,5% to 1,0% was lamellar type which had the grain sizes directly proportional to the alloying adding. The microstructure of low Zry-4 Sn (ELS) with the Fe content in between 0,5% to 1,0% was lamellar–acicular type which had the grain size linear to the increasing alloying. The activation energy might be used to predict time and temperature of annealing. The grain growth followed the

*theory of the decreasing of grain boundary energy. The microstructure shape was controlled by the intermetallic of Fe alloying element with the other alloying element*

**Key words:** grain growth kinetics, low Sn Zry-4 alloy (ELS), heat treatment, grain size, precipitate, grain shape.

## PENDAHULUAN

### Latar belakang

Derajat bakar elemen bakar reaktor daya ingin ditingkatkan menjadi 70 GWd/t<sup>[1]</sup>. Peningkatan ini dimaksudkan untuk menaikkan efisiensi daya, pengurangan limbah dan pengurangan biaya daur bahan bakar. Kendala peningkatan derajat bakar terletak pada kelongsong, maka diperlukan pengembangan bahan kelongsong baru<sup>[2]</sup>. Salah satu bahan kelongsong tersebut adalah paduan *Extra Low Sn (ELS) - Zry-4 Sn Rendah*<sup>[3]</sup>. Pada pustaka tersebut, paduan ini telah diuji coba iradiasi dengan derajat bakar 50 GWd/KgU. Pada derajat bakar tersebut zircaloy-4 sudah mengalami degradasi dan pada derajat bakar 40 GWd/KgU zircaloy-4 secara relatif mempunyai laju korosi dengan skala 1,2 dan ELS mempunyai skala 0,2<sup>[4]</sup>.

Tujuan penelitian ini adalah untuk memahami dasar-dasar fisis (*fundamental physics*) kristalografis kinetika pertumbuhan butir pada paduan Zry-4 Sn rendah, sehingga berguna untuk memprediksi besar butir dengan temperatur dan waktu perlakuan panas yang berkaitan dengan sifat mekanis yang diinginkan. Selanjutnya akan dikorelasikan antara pengaruh Fe dalam paduan Zry-4 Sn rendah terhadap energi aktivasi pertumbuhan butir (mikrostruktur lamelar) pada kondisi variasi temperatur perlakuan panas.

### Dasar teori

#### Paduan dan perlakuan panas

Zirkaloi-4 standar mempunyai komposisi utama Zr-Sn(1,20-1,70%) - Fe(0,12-0,18%) - Cr(0,05-0,15%)-Ni(0,007% maksimum). Zirkaloi-4 Sn rendah (ELS) yang akan diteliti mempunyai komposisi

utama Zr-Sn(0,50-0,85%) - Fe(0,5; 0,75; dan 1,0%) - Cr(0,025-0,075%) - Ni(0,0035% maksimum)<sup>[5]</sup>.

Pengaruh unsur paduan Fe ialah untuk meningkatkan ketahanan korosi dan kekuatan mekanis, semakin tinggi kadar Fe, semakin besar kekuatan tarik<sup>[6]</sup>.

Melarutkan dan homogenisasi pemadu digunakan metode pendinginan cepat. Kelarutan unsur pemadu dalam fasa- $\beta$  zirkonium besar. Unsur pemadu dalam ingot zirkaloi kemungkinan tidak homogen. Untuk melarutkan unsur pemadu dan homogenisasi, ingot dipanaskan pada temperatur fasa- $\beta$  zirkonium, yaitu pada temperatur antara 1000 – 1050 °C yang diikuti pendinginan cepat (*quenching*)<sup>[7]</sup>.

Pembentukan fasa- $\alpha$  zirkonium dan fasa- $\beta$  zirkonium erat hubungannya dengan perlakuan panas. Jika paduan zirkonium didinginkan dari tempertaur Fasa- $\beta$  zirkonium hingga temperatur di bawah 980 °C maka fasa- $\alpha$  zirkonium terbentuk di dalam fasa- $\beta$  zirkonium. Penurunan temperatur yang cepat (*quenching*) mengakibatkan fasa- $\alpha$  zirkonium yang terbentuk menghasilkan mikrostruktur berbentuk jarum yang disebut struktur Widmanstatten. Pada mikrostruktur, fasa- $\alpha$  zirkonium nampak terang dan fasa- $\beta$  zirkonium nampak gelap<sup>[8]</sup>.

Pembentukan mikrostruktur melalui anil yang didasarkan pada diagram *time thermal transformation* (TTT diagram). Dekomposisi fase- $\beta$  zirkonium ke fase- $\alpha$  zirkonium dilakukan dengan anil (*annealing*). Pada pemanasan 400 °C terjadi transformasi dari fasa- $\beta$  zirkonium ke supersaturasi fasa- $\alpha$  zirkonium. Pada temperatur 500 °C yaitu pada daerah supersaturasi fasa- $\alpha$  zirkonium yang dekat dengan daerah kesetimbangan. Pada

pemanasan 600 °C, daerah dekat supersaturasi dan 700 °C, daerah dekat akhir pembentukan fasa- $\alpha$  zirkonium, terjadi transformasi fasa- $\beta$  zirkonium menjadi fasa- $\alpha$  zirkonium dan fasa kedua yaitu presipitasi. Mikrostruktur yang dihasilkan tergantung pada komposisi dan laju pendinginan. Pada anil laju pendinginan antara (25 – 260 °C/jam), dekomposisi *eutectoid* zirkaloi yang mengandung pepadu Fe cukup tinggi kemungkinan, besar menghasilkan mikrostruktur koloni lamelar<sup>[9]</sup>.

Besi, krom dan nikel mengalami dekomposisi dari fase- $\beta$  *eutectoid* zirkonium menjadi fase- $\alpha$  *eutectoid* zirkonium. Pada konsentrasi normal, unsur paduan tersebut larut sempurna dalam fase- $\beta$  zirkonium. Temperatur pelarutannya pada interval temperatur 835 – 845 °C yaitu pada daerah bagian atas fasa-( $\alpha$ + $\beta$ ). Dalam fasa- $\alpha$  zirkonium unsur paduan kelarutannya rendah, untuk unsur besi kelarutannya 120 ppm dan untuk unsur krom kelarutannya 200 ppm. Dalam zirkaloi unsur besi mensubstitusi unsur logam transisi dan membentuk senyawa intermetalik  $Zr_2(Ni,Fe)$  dan  $Zr(Cr,Fe)_2$ . Rasio Fe/Cr menentukan struktur kristal intermetalik tersebut, yaitu hcp atau fcc. Struktur fcc terbentuk jika rasio fe/Cr lebih kecil 0,1 dan lebih besar 0,9 dan heksagonal diantaranya. Intermetalik  $Zr_2(Ni,Fe)$  membentuk struktur bcc yang disebut fasa *Zintl*<sup>[10]</sup>.

### Pertumbuhan butir

Pertumbuhan butir adalah kenaikan ukuran butir (kristalit) dalam suatu material pada temperatur tinggi. Hal ini dapat terjadi apabila rekaveri (*recovery*) dan rekristalisasi (*recrystallisation*) dapat terjadi sempurna. Selanjutnya terjadi pengurangan energi internal dapat dicapai dengan pengurangan total luas batas butir (*grain boundary*).

Kekurangannya adalah informasi kristalografis yang masih minim sehingga ada keterbatasan pemahaman dasar-dasar fisis (*fundamental physics*). Pertumbuhan butir ini penting untuk diketahui karena

hampir semua material pada temperatur kamar mengikuti formula Hall–Petch yaitu tekanan luluh (*yield stress*) meningkat dengan mengecilnya ukuran butir (*grain size*). Pada temperatur tinggi menunjukkan hal berlawanan dengan formula Hall–Petch. Hal ini terjadi karena sifat penyimpangan batas butir yaitu kekosongan (*vacancies*) dapat berdifusi lebih cepat masuk ke dalam batas butir yang mengakibatkan *Coble creep*. Hal ini dapat dimengerti karena batas butir adalah suatu daerah yang mempunyai energi lebih tinggi dan merupakan situs (*sites*) yang baik untuk pengintian presipitat (*precipitate*) dan fasa kedua (*second phase*).

Ukuran butir sangat berpengaruh pada sifat keseluruhan bahan seperti kekuatan tarik (*strength*), *creep*, ketahanan lelah (*fatigue resistance*), sifat kelistrikan (*electrical properties*), sifat kemagnitan (*magnetic properties*). Hall–Petch memformulasikan korelasi kekuatan luluh ( $\sigma$ ) dengan diameter butir rerata ( $d$ ), dimana  $\sigma_0$  dan  $k$  adalah suatu konstanta yang ditulis pada persamaan berikut<sup>[9]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2} \quad (1)$$

Korelasi persamaan-1 dapat diterangkan melalui teori dislokasi dengan asumsi bahwa batas butir bertindak sebagai penghalang dislokasi slip (*slip dislocation*) yang menyebabkan dislokasi menumpuk pada bidang slip (*slip plane*) dibelakang batas butir<sup>[11]</sup>. Dislokasi yang mencoba melewati dari butir satu ke butir yang berdekatan mengalami perubahan arah gerakan dan mengakibatkan misorientasi Kristal (*crystallographic misorientation*). Peningkatan jumlah dislokasi diasumsikan dengan bertambahnya ukuran butir dan tegangan yang dikenakan (*applied stress*). Jadi suatu bahan dengan butir halus mempunyai kekuatan luluh lebih besar dibandingkan dengan bahan berukuran butir lebih besar sehingga dibutuhkan tekanan lebih besar untuk slip dapat menyeberangi batas butir. Pemahaman ini diperlukan dalam rangka mengestimasi sifat material sebagai fungsi

perlakuan panas dan kinetika pertumbuhan butir (*grain growth*).

Peran pertumbuhan butir sudah lama dipelajari terutama dilakukan dengan memotong bahan, memoles dan mengetsa selanjutnya diamati dengan mikroskop optic. Walaupun metoda tersebut mampu mengkoleksi banyak data empiris terutama berkaitan dengan faktor temperatur dan komposisi, kekurangannya adalah informasi kristalografis sehingga adanya keterbatasan pemahaman dasar-dasar fisis (*fundamental physics*). Berikut adalah dasar-dasar fisis tersebut : Pertama, pertumbuhan butir terjadi akibat pergerakan batas butir dan bukan karena penggabungan (*coalescence*) seperti teori tetesan air. Kedua, pergerakan batas butir adalah diskontinyu dan arah gerakan dapat berubah secara mendadak. Ketiga, Suatu butir dapat tumbuh menjadi butir lain dengan dimakan dari sisinya. Keempat, laju pemakanan selalu naik ketika butir mau hampir habis dimakan. Kelima, kurva migrasi batas butir menuju pada pusat kurvatur (*curvature*). Keenam, ketika batas butir dalam fasa tunggal bertemu pada sudut 120 derajat dan butir dengan sudut lebih lancip akan memakan dengan membentuk sudut mendekati 120 derajat.

Teori Taylor bahwa daya dorong rekristalisasi logam terutama berasal dari pengurangan energi deformasi (dislokasi) pengerjaan dingin. Perlakuan panas mengaktifasi dislokasi dan batas butir sub-butir (*grain boundary subgrain*) diikuti pembebasan energi deformasi dan meninggalkan mikrostruktur bebas dislokasi (*dislocation free*). Dengan pemanasan lanjut terjadi pertumbuhan butir yang diaktivasi oleh pengurangan energi batas butir dan merupakan proses utama. Di sini dibicarakan rekristalisasi utama dan pertumbuhan butir yang merupakan fenomena utama. Pendekatannya adalah bahwa pertama terjadi pengintian kristal dan terdistribusi homogen dalam mikrostruktur. Asumsi ini sesuai dengan teori pengintian

(*nucleation*) klasik yang memprediksi transformasi fasa (*phase transformation*) dari suatu matrik yang terdeformasi dengan diameter sub-butir 10–30 nm atau lebih kecil yang telah ada di dalam logam. Dibandingkan dengan model Avrami teori tersebut lebih kualitatif tetapi lebih sesuai untuk kondisi isothermal, dengan catatan bahwa tidak ada inti baru yang terbentuk atau pengintian nol. Secara statistik deretan butir menghasilkan persamaan 2 - 6 berikut<sup>[12]</sup>:

$$\frac{dr}{dt} = M \sum_j \left( \frac{1}{R_j} - \frac{1}{R_i} \right) P_j \quad (2)$$

$$\text{dengan } P_j = \frac{n_j R_j^2}{\sum_j n_j R_j^2}$$

Untuk menjelaskan proses rekristalisasi berintegrasi dengan pertumbuhan butir perlu dikembangkan persamaan pertumbuhan butir yang mampu secara kontemporer dan kontinyu. Tujuannya adalah untuk menganalisis adanya evolusi matrik bebas inti mampu melewati butir penghalang dengan kontak penuh. Proses tersebut dikarakterisasi oleh transisi gradual suatu gradient deformasi yang mengaktifasi pertumbuhan butir dan sesuai dengan proses pertumbuhan butir yang diaktivasi oleh pengurangan energi batas butir. Persamaan terakhir rekristalisasi dan pertumbuhan butir ditulis sebagai berikut:

$$\frac{dR_i}{dt} = m \left[ \left( \frac{Gb^2}{\delta} \Delta\rho - \frac{2\gamma}{R_i} \right) \sum_{j=1}^{i-1} P_j + \gamma \sum_{j=i}^n P_j \left( \frac{1}{R_j} - \frac{1}{R_i} \right) \right] \quad (3)$$

Dimana G adalah modulus *shear* (*shear modulus*) suatu bahan, b adalah vektor Burger (*Burger vector*),  $\rho$  densitas dislokasi (*dislocation densities*),  $\Delta\rho = \rho_d - \rho_r$

yaitu perbedaan antara densitas dislokasi dalam bahan terdeformasi dengan bahan terekristalisasi. Dalam persamaan-2, diasumsikan bahwa mobilitas batas butir dan energi permukaan menumbuhkan butir dengan bebas di dalam matrik terdeformasi serta butir kontak penuh  $i''$  adalah indeks minimum butir yang kontak dengan butir  $i$ . Kriteria untuk mengidentifikasi kelas kritikal  $i''$  diperoleh dari mendefinisikan interaksi volume untuk masing-masing kelas yang dihitung dari perbedaan antara volume yang berpengaruh dan volume butir. Volume yang berpengaruh diasumsikan proposional dengan volume butir. Persamaan volume dapat diekspresikan sebagai berikut:

$$V_i^{int} = \frac{4}{3}\pi \frac{1-F_v}{F_v} R_i^3 = \frac{4}{3}\pi \frac{R_i^3}{F_v} - \frac{4}{3}\pi R_i^3 \quad (4)$$

Dimana  $F_v$  fraksi volume terekristalisasi. Pada persamaan 3 terlihat bahwa semakin besar  $R_i$  semakin kecil volume  $V_i^{int}$  berinteraksi dan berarti semakin besar probabilitas interaksi. Jika  $F_v = 1$  butir kontak penuh dan jika  $F_v = 0$  berarti tidak ada kontak sama sekali. Untuk mengurangi parameter bebas persamaan deformasi plastis berikut diperkenalkan yaitu korelasi derajat deformasi  $\epsilon$ , densitas dislokasi  $\rho$ , vector Burger  $b$ , dan diameter inti  $L, \epsilon = \rho bL$

$$\epsilon = \rho bL \quad (5)$$

Sehingga memungkinkan menghitung fraksi volume rikristalisasi sebagai berikut:

$$F_v^{initial}(\rho, N) = \frac{4}{3}\pi \left( \frac{\epsilon}{2\rho b} \right) \quad (6)$$

dengan  $N$  dan  $\rho$  adalah parameter bebas. Model ini untuk dapat dieksperimenkan diperlukan difraksi sinar-x. Untuk itu diperlukan model lain yang dapat dieksperimenkan dengan mikroskop optik, yaitu model formula Beck persamaan 7-9 sebagai berikut<sup>[13]</sup>:

$$d^n - d_o^n = k(T)t \quad (7)$$

dengan  $d$  adalah besar butir rerata dicapai pada akhir *annealing* isothermal yang dilakukan pada temperatur  $T$  selama waktu  $t$ ,  $d_o$  adalah bukurun butir awal dan  $n$  adalah eksponene pertumbuhan butir. Dependensi temperature pada kinetika pertumbuhan butir memunculkan konstanta  $k$  yang mengikuti korelasi Arrhenius sebagai berikut:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Q''}{RT}\right) \quad (8)$$

dengan  $k_0$  adalah koefisien pre-eksponensial,  $R$  adalah konstanta gas dan  $Q''$  adalah energi aktivasi total pertumbuhan butir. Energi aktivasi berkaitan dengan entalpi aktivasi seluruh atom yang terlibat dalam proses pertumbuhan butir. Perlu diketahui bahwa persamaan 7 dan persamaan 8 diformulasikan untuk pertumbuhan butir dalam kondisi isothermal. Walaupun begitu sering digunakan untuk proses pertumbuhan butir dalam kondisi nonisothermal dengan mengambil segmen profil siklus temperatur *annealing*. Dengan demikian setiap segmen menjadi proses isothermal. Proses ini disebut juga quasi-isothermal sebagai kosekuensinya terjadi temperatur rendah  $T_{low}$  dan temperatur tinggi  $T_{high}$  selanjutnya menghasilkan ukuran butir  $d$  sesuai dengan kondisi sebagai berikut:

$$d_{low} < d < d_{high} \quad (9)$$

dengan  $d_{low}$  dan  $d_{high}$  adalah *resultante* ukuran butir dari proses isothermal pada temperatur  $T_{low}$  dan  $T_{high}$  ( $T_{low} < T_{high}$ ). Perlu diketahui bahwa dasar asumsi dalam pendekatan quasi-isothermal adalah tidak ada perubahan kinetika pertumbuhan butir antara kondisi isothermal dan quasi-isothermal. Pertumbuhan butir secara normal mengacu pada fungsi parabolik,  $n = 2$ .

Teori presipitat yang berkaitan dengan kinetika pertumbuhan butir.

didasarkan pada Ficks mengenai difusi padatan. Solusi analisis persamaan diferensial parsial tingkat dua hukum Ficks Selanjutnya Zener mempresentasikan analisis yang elegan untuk pertumbuhan butir berbentuk pelat, silinder dan bola dari supersaturasi larutan padat. Ditemukan bahwa ukuran partikel bervariasi sebesar  $(Dt)^{1/2}$  kali sentrasi larutan padat dalam partikel dan matrik. Dimana  $D$  adalah koefisien difusi dan  $t$  adalah waktu. Formula Zener dijadikan dasar mekanisme pertumbuhan dan pembesaran presipitat.

Teori pembesaran presipitat didasarkan pada asumsi fraksi volume bola presipitat larutan padat *strain-free* yang tumbuh atau mengkerut dengan laju dikendalikan oleh difusi yang bergerak di dalam matrik. Kecepatan difusi pada jalurnya seperti jalur dislokasi dan jalur batas butir diabaikan. Dasar fisis dibalik pembesaran butir partikel terbesar yaitu  $r = r_{max}$ . Asumsi derivasi pembesaran presipitat adalah sebagai berikut:

Ukuran partikel maksimum  $r_{max}$  dan ukuran partikel rerata  $\bar{r}$  dihubungkan dengan faktor konstanta  $\beta$  persamaan 10-18<sup>[14]</sup> sebagai berikut:

$$r_{max} = \beta \bar{r} \quad (10)$$

Gradien konsentrasi dalam partikel–matrik *interface* untuk partikel berukuran  $r_{max}$  adalah

$$\frac{\Delta C}{\Delta r} = \frac{[C(r) - C(r_{max})]}{r_{max}} \quad (11)$$

Konsentrasi solute pada partikel–matrik *interface* dinaikan di atas konsentrasi kesetimbangan  $C_e$  untuk mengikuti persamaan Gibbs–Helmholtz sebagai berikut:

$$C(\gamma_{max}) = C_e \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{r_{max} RT}\right) \quad (12)$$

dengan  $\gamma$  adalah energy partikel–matrik *interfacial*,  $V_m$  adalah volume molar dalam partikel,  $RT$  adalah konstanta gas dikalikan waktu. Ekspansi eksponensial memberikan

$$C(r_{max}) = C_e \left(1 + \frac{2\gamma V_m}{r_{max} RT}\right) \quad (13)$$

Fluk massa pada interfasial partikel–matrik  $j$  ditentukan

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)_{r_{max}} \quad (14)$$

Fluk dan laju pertumbuhan partikel dikorelasikan sebagai berikut:

$$\dot{r}_{max} = J V_m \quad (15)$$

Dari kombinasi persamaan 10 - 15 diperoleh

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = \frac{BDC_e V_m^2}{\beta^3 RT} \quad (16)$$

dengan  $\bar{r}$  adalah ukuran partikel awal dan  $t$  adalah waktu. Secara empiris diperoleh harga  $\beta=2$ . Persamaan 16 dapat ditulis sebagai berikut:

$$\bar{r}^3 - r_0^3 = k.D.t. \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (17)$$

Jika  $r_0$  dianggap kecil terhadap  $r$  maka persamaan 17 menjadi

$$\bar{r}^3 = k.D.t. \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (18)$$

Satuannya adalah sebagai berikut:

$$r = -m, k = m, D = \frac{m^2}{s}, t = s, T = K, Q = \frac{J}{mol}, R = 8,33143 \frac{J}{molK}$$

Jika presipitat berdiameter  $m$  mempunyai fraksi volume sebesar  $f_v$  maka akan menempati suatu tempat di batas butir dalam suatu matrik. Pergerakan batas butir akan menarik diri untuk keluar dari pengaruh *pinning* partikel. Dengan demikian energi

*pinning* harus lebih kecil dari pertumbuhan butir. Korelasi pertumbuhan butir dengan ukuran presipitat adalah sebagai berikut.

$$\frac{d_{\max}}{r} = \frac{z}{\phi f_v} \quad (19)$$

Persamaan 19 mengindikasikan bahwa fraksi volume partikel dalam orde nanometer akan membatasi ukuran butir ratusan nanometer.

### Energi aktivasi

Energi aktivasi positif ialah energi yang diperlukan untuk keberlangsungan reaksi dan energi ini diperoleh dari luar sistem atau disebut endotermik. Pertumbuhan butir didorong oleh pengurangan energi bebas yang berkaitan dengan batas butir sistem dan hukum pertumbuhan butir dapat dirumuskan sebagai berikut<sup>[15]</sup>:

$$\frac{d_t^2 - d_0^2}{t} = k_0 e^{\frac{-Q}{RT}} \quad (20)$$

Pada persamaan 20,  $d_t$  adalah diameter butir rerata setelah beberapa waktu  $t$ ,  $d_0$  adalah diameter butir awal,  $K_0$  adalah konstanta, dan  $Q$  adalah energi aktivasi proses. Logaritma natural persamaan 1 menghasilkan persamaan berikut:

$$\ln\left(\frac{d_t^2 - d_0^2}{t}\right) = \ln k_0 - \frac{Q}{RT} \quad (21)$$

Pengujian persamaan 20 menunjukkan bahwa plot  $\ln\left(\frac{d_t^2 - d_0^2}{t}\right)$  Vs  $1/T$  adalah garis  $Q/R$  lurus dengan garis kemiringan (*slope*) dan titik potong (*intercept*) adalah  $\ln k_0$ . Menurut teori kendali antar butir Ostwald (*interface-controlled Ostwald ripening*), laju pertumbuhan butir dikendalikan oleh tenaga dorong yang dikendalikan oleh perbedaan besar butir. Hal ini diperkirakan bahwa suatu sistem dapat

mencapai keadaan seimbang jika distribusi ukuran butir adalah normal. Artinya perbedaan besar butir sempit. Ukuran butir terbesar diperkirakan 2,5 kali ukuran butir rerata. Jika terjadi ukuran butir abnormal dan bentuknya tidak beraturan maka keluar dari teori Ostwald.

## TATA KERJA

### Bahan

Serbuk Zr, Sn, Fe, dan Cr, gas argon, kertas gerinda grit 180, 500, 800, dan 1200, ethanol 95%, aseton, *acryfix* serbuk dan larutan buatan Struers, pasta alumina ( $Al_2O_3$ ) 1 $\mu$ m dari Struers, asam nitrat 70%, 48% HF.

### Alat

Timbangan analitis, *Ball mills* buatan Retsch, mesin pencuci ultrasonik tipe metason 120 dari Struers, tungku perlakuan panas (maksimum 1280°C) tipe N41/H, mesin potong accutom buatan Struers dengan pisau potong berlapis intan, mesin gerinda/ poles DAP-U dari Struers, mikroskop optik Nikon Ephipot, dan peralatan gelas seperti beker gelas

### Cara Kerja

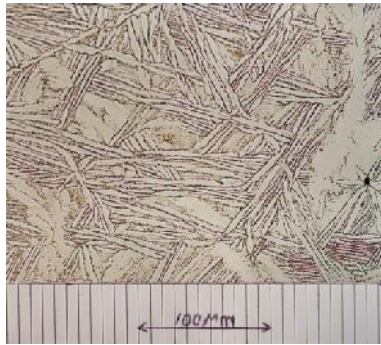
Paduan Zry-4 Sn Rendah(ELS) dengan variasi (Fe) (0,5; 0,75; 1,0%) dengan tungku busur tunggal. Komposisi unsur utama paduan adalah Zr-0,5% Sn-0,04% Cr-(0,5; 0,75; 1,0)% Fe. Selanjutnya dipanaskan pada temperatur 1050°C selama 0.5 jam, diikuti *quenching* dari temperatur 1050°C diceburkan ke dalam air dingin. Kemudian dilakukan anil pada temperatur 400, 500, 600, dan 700°C selama 4 jam. Pengambilan mikrostruktur dengan mikroskop optik. Setelah sampel digerinda dan dipoles, dietsa dengan larutan campuran 45 ml H<sub>2</sub>O, 45 ml 70% HNO<sub>3</sub>, dan 10 ml 48% HF. Uji kekerasan dengan metode *microhrdness* yaitu *hardness vickers number*(HVN).

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Mikrostruktur

Mikrostruktur Zry-4 Sn rendah dengan kadar Fe (0,5; 0,75; dan 1,0%) yang berupa ingot (Gambar 1), hasil *quenching*, dan anil, mempunyai struktur lamelar. Mikrostruktur menyerupai asikular, perlu diketahui bahwa struktur asikular selalu dimulai dengan adanya inklusi karena dalam paduan ini belum ada inklusi dan dibentuk melalui proses *plate-plate*. Mikrostruktur Zry-4 Sn rendah dengan kadar Fe 1,0% dapat dilihat pada Gambar-1 s/d Gambar-6. Mikrostruktur Zry-4 Sn rendah dengan kadar Fe 0,5 dan 0,75% mempunyai pola struktur

yang sama. Seperti diuraikan dalam teori di pendahuluan, bahwa koloni lamelar berasal dari tidak sempurnanya dekomposisi fasa- $\beta$  zirkonium dalam sistem *eutectoid* menjadi fasa- $\alpha$  zirkonium. Secara prinsip reaksi dasar dekomposisi adalah sebagai berikut: larutan padat fasa- $\beta$   $\rightarrow$  larutan padat fasa- $\alpha$  + ZrM. Senyawa ZrM adalah senyawa intermetalik, untuk unsur paduan Fe dan Cr mengikuti rumus senyawa  $ZrM_2$  yaitu  $ZrFe_2$  dan  $ZrCr_2$ . Fasa- $\alpha$  zirkonium dalam mikrostruktur nampak terang dan fasa- $\beta$  zirkonium dan senyawa intermetalik nampak gelap. Pembahasan mikrostruktur secara kuantitatif dapat ditinjau dari ukuran butir.



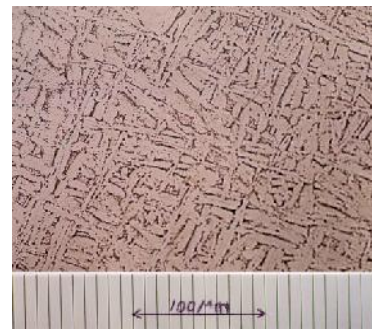
Gambar 1. ELS 1.0 w% Fe, ingot, 400x.



Gambar 2. ELS 1.0 w% Fe, *quenching*, 400x.



Gambar 3. ELS 1.0 w% Fe, *quenching*, 400x.



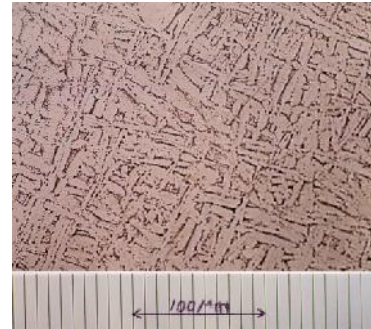
Gambar 5. ELS 1.0 w% Fe, anil 600 °C 4 jam, 400x.





Gambar 4. ELS 1.0 w% Fe, anil 400 °C 4 jam, 400x.

Pengukuran butir menggunakan metoda Lamelar. Selanjutnya dibuat distribusi ukuran butir. Jika kondisi pemanasannya sesuai yaitu waktu, temperatur dan siklus serta etsa yang sesuai maka diperoleh ukuran butir yang sistematis, artinya batas butir nampak dengan jelas. Dengan demikian diperoleh distribusi ukuran butir yang mendekati distribusi normal. Oleh



Gambar 6. ELS 1.0 w% Fe, anil 700 °C 4 jam, 400x.

karena itu analisis ukuran butir didasarkan pada distribusi normal (*Gaussian Function/Fungsi Gauss*). Berdasarkan distribusi normal maka frekuensi paling banyak merupakan harga rerata ( $\bar{X}$ ) Simpangan baku diberi simbol ( $\delta$ ). Jika interval ukuran butir ditentukan pada tingkat konfidensi 90% maka interval ukuran butir antara  $(\bar{X} - 3\delta)$  sampai  $(\bar{X} + 3\delta)$ .

Tabel 1. Data ukuran butir paduan Zry-4 Sn rendah dengan variasi Fe dan variasi temperatur anil dengan kadar Fe dalam persen berat (%) dan ukuran butir dalam mm.

Kadar Fe, %	Ukuran Butir, mm					
	Ingot	Quenching	Anil			
			400 °C	500 °C	600 °C	700 °C
0,50	0,0575	0,0681	0,0586	0,0630	0,0662	0,0691
	± 0,0015	± 0,0063	± 0,0031	± 0,0013	± 0,0044	± 0,0020
0,75	0,0576	0,064	0,0619	0,0669	0,0715	0,0732
	± 0,0015	± 0,0055	± 0,0079	± 0,0035	± 0,0066	± 0,0029
1,00	0,0703	0,0564	0,0753	0,0815	0,0879	0,0892
	± 0,0097	± 0,0025	± 0,0013	± 0,0101	± 0,0056	± 0,0055

Ukuran butir paduan dengan kadar Fe 0,5%, diperoleh ukuran butir terkecil dari hasil anil pada temperatur 400 °C sebesar 0,0586 mm dan ukuran butir terbesar diperoleh anil pada temperatur 700 °C sebesar 0,0691 mm . Dengan demikian maka untuk pertumbuhan butir pada paduan yang mengandung Fe 0,5 %b/b, yang baik dipanaskan pada temperatur 700 °C dan untuk penghalusan butir pada temperatur 400 °C.

Ukuran butir paduan dengan kadar Fe 0,75%, diperoleh ukuran butir terkecil

dari hasil anil pada temperatur 400 °C sebesar 0,0619 mm dan ukuran butir terbesar diperoleh anil pada temperatur 700 °C sebesar 0,0732 mm. Dengan demikian maka untuk pertumbuhan butir pada paduan yang mengandung Fe 0,75%, yang baik dipanaskan pada temperatur 700 °C dan untuk penghalusan butir pada temperatur 400 °C.

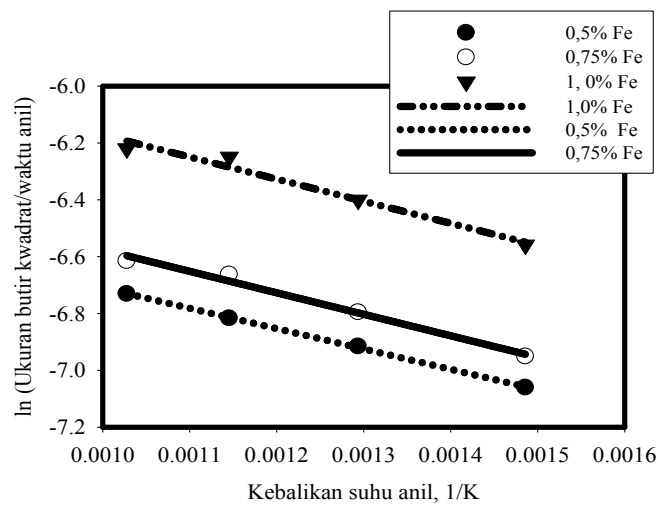
Ukuran butir paduan dengan kadar Fe 1,0%, diperoleh ukuran butir terkecil dari hasil anil pada temperatur 400 °C sebesar 0,0564 mm dan ukuran butir terbesar

diperoleh anil pada temperatur 700 °C sebesar 0,0892 mm . Dengan demikian maka untuk pertumbuhan butir pada paduan yang mengandung Fe 1,0%, yang baik dipanaskan pada temperatur 700 °C dan untuk penghalusan butir pada temperatur 400 °C.

### Energi aktivasi

Pada persamaan 7,  $d$  adalah diameter butir rerata setelah beberapa waktu  $t$ ,  $d_0$  adalah diameter butir awal,  $k_0$  adalah konstanta, dan  $Q$  adalah energy

aktivasi proses. Logaritma natural menghasilkan plot  $\ln\left(\frac{d_t^0 - d_0^2}{t}\right)$  vs  $1/T$  adalah garis lurus dengan garis kemiringan (*slope*)  $Q/R$  dan titik potong (*intercept*) adalah  $\ln K_0$ . Hasil persamaan tersebut ditunjukkan pada Gambar 7 dan Tabel 2. Berdasarkan hasil yang diperoleh dari Tabel 2, energi aktivasi pertumbuhan butir Zry-4 Sn rendah secara umum masih kecil dibandingkan dengan referensi yaitu sekitar 15 kJ/mol<sup>(12)</sup>. Banyak faktor yang mempengaruhi pengintian dan pertumbuhan butir antara lain presipitat.



Gambar 7. Logaritma natural ukuran butir (mm) kwadrat dibagi waktu anil vs kebalikan suhu (K) paduan Zry-4 Sn rendah

Tabel 2. Energi aktivasi pertumbuhan butir paduan Zry-4 Sn rendah yang diperoleh dari Gambar 7.

Kandungan Fe dalam Zr-y 4 Sn rendah	<i>Slope</i>	<i>Intercept</i>	Energi aktivasi, kJ/mol
0,5%	-5,9947	-715,6342	5,9501
0,75%	-5,8199	-756,0276	6,2860
1,0%	-5,3945	-777,5178	6,4647

Ukuran, jenis, dan distribusi butir menentukan karakteristik paduan. Kendala yang ditemui ternyata rendahnya energy aktivasi sehingga perlu perlakuan panas yang lama untuk mendapatkan distribusi butir yang baik. Berdasarkan energy aktivasi pada Tabel 2 dapat diperkirakan laju pertumbuhan butir. Diperoleh energi aktivasi

pada konsentrasi Fe 0,5% sebesar 5,9501 kJ/mol, energi aktivasi pada konsentrasi Fe 0,75% sebesar 6,2860 kJ/mol, dan energi aktivasi pada konsentrasi Fe 0,75% sebesar -6,2860 kJ/mol. Berdasarkan fakta bahwa penambahan Fe ke dalam Zry-4 Sn rendah dapat meningkatkan energy aktivasi.

## Presipitat

Perubahan ukuran presipitat akibat perubahan temperatur anil dapat dilihat pada Tabel 3 Ukuran presipitat tergantung pada temperatur anil. Ukuran presipitat ini dianalisis berdasarkan data difraksi sinar-x. Berdasarkan fitting yang sesuai bukan persamaan bola tetapi parabolik. Ukuran presipitat FeSn terlihat fluktuatif sekali dan mencapai maksimum pada temperatur anil 500 °C sebesar 28,4199 nm, selanjutnya turun dengan kenaikan temperatur anil dan naik lagi pada temperatur anil 800 °C sebesar 23,3339 nm. Jelas bahwa pertumbuhan presipitat FeSn terjadi pada temperatur anil 500 °C.

Tabel 3. Ukuran presipitat dalam paduan Zry-4 Sn rendah pada variasi temperatur anil.

T, K	Ukuran presipitat ( $r$ ) FeSn, nm	Ukuran presipitat ( $r$ ) $\alpha$ -Zr, nm
673	18,3257	14,9779
773	28,4199	26,3058
873	23,709	26,7616
973	19,6429	15,241
1073	23,3339	17,982

## Pembahasan

Berdasarkan Tabel 1 terlihat bahwa ukuran butir secara umum bertambah besar seiring dengan naiknya temperatur. Pengecualian terjadi pada ukuran butir hasil *quenching*. Proses *quenching* adalah proses pendinginan cepat. Dari proses tersebut menghasilkan fasa  $\alpha$  - Zr dan masih ada fasa  $\beta$  - Zr yang tertinggal.

Pertumbuhan butir tidak dimulai dari ingot yang dideformasi. Berarti teori deformasi (teori Taylor) bahwa energi deformasi sebagai aktivator pertumbuhan butir tidak sesuai, seperti yang ditunjukkan pada persamaan 3. Begitu juga teori pengintian Avrami tidak sesuai karena rekristalisasi tidak dari lelehan atau disebut

transformasi fasa. Untuk menganalisis pertumbuhan butir dari ingot yang dipanaskan secara isothermal adalah dengan formula Beck, persamaan-7. Formula Beck berdasarkan pengurangan energi aktivasi batas butir. Energi untuk menggerakkan batas butir dapat dihitung dari persamaan-8, yaitu formula aktivasi Arrhenius.

Adanya pengaruh konsentrasi pepadu Fe ialah semakin banyak konsentrasi pepadu Fe semakin besar ukuran butir dan energi aktivasinya. Seperti disebutkan dalam teori bahwa kelarutan Fe dalam  $\alpha$  - Zr cukup besar yaitu 120 ppm berarti meningkatkan energi aktivasi. Tetapi unsur pepadu Fe juga mudah untuk membentuk senyawa intermetalik dengan unsur pepadu lain dan menghasilkan presipitat.

Presipitat yang terbentuk dari unsur pepadu Fe dapat dilihat pada Tabel 3. Ukuran presipitat tersebut menurut Teori Avrami dapat tumbuh menjadi lebih besar, sehingga dapat mengganggu pertumbuhan butir matrik. Sebagai akibatnya butir tumbuh berbentuk menyerupai lamelar-asikular yang artinya bentuk butir memanjang tidak *equiaxed*.

## SIMPULAN

Mikrostruktur Zry-4 Sn rendah (ELS) dengan kadar Fe antara 0,5% sampai 1,0% termasuk tipe lamelar-asikular dengan ukuran butir berbanding lurus dengan penambahan pepadu. Energi aktivasi Zry-4 Sn rendah (ELS) dengan kadar Fe antara 0,5% sampai 1,0% berbanding lurus dengan penambahan pepadu. Energi aktivasi dapat digunakan untuk memperkirakan waktu dan temperatur perlakuan panas. Pertumbuhan butir mengikuti teori pengurangan energi batas butir. Bentuk mikrostruktur dipengaruhi oleh senyawa intermetalik unsur pepadu Fe dengan unsur pepadu lain

**DAFTAR PUSTAKA**

- [1]. Harbottle, J.E. and Stasser, A.A. (1994). *Towards failure free fuel, fuel review*. Nuclear Engineering International, 28-30.
- [2]. Daum, R.S., Majumdar, S., Bates, D.W., Motta, A.T., Koss, D.A., and Billone, M.C. (2001). *On The Embrittlement of Zircaloy-4 Under RIA-Relevant Condition*. Thirteenth International Symposium. ASTM Publication 1433, Annecy, France.
- [3]. Mardon, J.P. et al. (1994). *Development of New Zirconium Alloys for PWR Fuel Rod Cladding*. Proceedings 1994 International Topical Meeting on Light Water Reactor Fuel Performance, Florida.
- [4]. Nagase, F., Otomo, T., and Uetsuka, H. (2003). *Oxidation Kinetics of Low-Sn Zircaloy-4 at the Temperature Range from 773 to 1573 K*. Journal of Nuclear Science and Technology, 40 (4), 213-219.
- [5]. Sabol, G.P., Kilp, G.R., Balfour, M.G., Robert, E. (1989). *Development of a Cladding Alloy for High Burnup, in Zirconium in Nuclear Industry*. Eight International Symposium, ASTM, STP 1023, PA., 227-244.
- [6]. Sabol, G.P., Kilp, G.R., Balfour, M.G., Robert, E. (1989). *Development of a Cladding Alloy for High Burnup, in Zirconium in Nuclear Industry*. Eight International Symposium, ASTM, STP 1023, PA., 227-244
- [7]. Pemsler, J.P. (1963). *Cladding Material*. Academic Press, London, 204
- [8]. Fizzoti, C. (1984). *Principles of Nuclear Fuel Production*. Vol.2, Specialized Training Course for Batans Personnel, ENEA/BATAN, 42-47
- [9]. Reed-Hill, R.E. (1973). *Physical Metallurgy Principle*, 2<sup>nd</sup>.ed. Wadsward, California, 101
- [10]. Charqued, D., Hahn, R., Ortlieb, E., Gros, J.P., Wadier, J.F. (1989). *Solubility limits and formation of intermetallic precipitates in Zr-Sn-Fe-Cr Alloys, Zirconium in the Nuclear Industry*. 8<sup>th</sup> Int. Symp., ASTM-STP-1023, in VAN SWAN, L.F.P., GARDE, A.M., Eds., American Society for Testing and Materials, W.Conshohoken, PA., 405-442
- [11]. Khzouz, E. (2004). *Grain Growth Kinetics in Steel*. Worcester Polytechnic Institute
- [12]. Di Schino, A., Abbruzzese, G., and Kenny, J. M. (2003). *Recrystallization and Grain growth in Austenitic Stainless steel*. A Statistical Approach, J.Mater. Sci. Technol., Vol. 19, 119-21 Sahany, S.S., Malhotra, C.P., Kolkhede, A.M. (2003), *Accelerated Grain Growth Behavior During Cyclic Annealing*, Acta Materialia, 339-346
- [13]. Russel, K.C. (2004), *Precipitate Coarsening and Grain Growth in Steel*. Department of Materials Science and Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge.
- [14]. Mills, K., et al. (1992). *Metallography and Microstructures*. Vol.9, 9<sup>th</sup> ed, ASM Handbook, USA, 128-129.: