

---

## KETAHANAN OKSIDASI ZIRCALOY-4 YANG DIPADU DENGAN YTTRIUM PADA TEMPERATUR TINGGI

Perdana Immanuel<sup>1</sup>, Pradoto Ambardi<sup>1</sup>, Djoko Hadi Prajitno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Metalurgi Fakultas Teknik – UNJANI

Jl. Terusan Jenderal Gatot Subroto, Kota Bandung, 40284

<sup>2</sup> Pusat Sains dan Teknologi Nuklir Terapan – BATAN

Jl. Tamansari No.71, Kota Bandung, 40132

e-mail: djoko hp@batan.go.id

(Naskah diterima: 27-11-2018, Naskah direvisi: 14-01-2019, Naskah disetujui: 08-02-2019)

### ABSTRAK

**KETAHANAN OKSIDASI ZIRCALOY-4 YANG DIPADU DENGAN YTTRIUM PADA TEMPERATUR TINGGI.** Yttrium merupakan salah satu logam unsur tanah jarang yang digunakan untuk memperbaiki sifat logam. Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh penambahan Yttrium terhadap ketahanan oksidasi paduan zirkonium-4 pada temperatur tinggi dengan menggunakan metode oksidasi isothermal pada temperatur 900 °C dan 1000 °C. Penelitian ini dilakukan dengan tiga (3) variasi konsentrasi yttrium yaitu 0 % berat, 0,5 % berat dan 1 % berat dan sebagai pepadu pada zircaloy-4 (Zr, Sn, Fe, dan Cr). Proses oksidasi isothermal dilakukan pada temperatur 900 °C dan 1000 °C dengan waktu pemanasan 9 jam terhadap sampel *as cast* di dalam tungku tabung. Sampel zircaloy-4 yang telah dioksidasi kemudian dilakukan pengujian meliputi metalografi, kekerasan, *X-Ray Diffraction* (XRD) dan pengukuran ketebalan oksida. Hasil pengujian menunjukkan bahwa kandungan variasi yttrium tidak mempengaruhi nilai kekerasan yang berarti. Semakin besar kandungan yttrium yang ditambahkan mengakibatkan nilai kekerasan semakin menurun, namun penambahan unsur yttrium dapat mempengaruhi ketahanan oksidasi pada temperatur tinggi yang ditunjukkan oleh perubahan grafik ketebalan oksida serta morfologi permukaan oksidasi dari setiap sampel yang dianalisis.

**Kata Kunci** : zircaloy-4, oksidasi isothermal, variasi yttrium.

## **ABSTRACT**

**OXIDATION RESISTANCE OF ZIRCALOY-4 DOPPED WITH YTTRIUM IN HIGH TEMPERATURES.** *Yttrium is one of the rare earth metals which is used to improve properties of metals. This study was conducted to determine the effect of Yttrium (Y) on high-temperature oxidation resistance of zirconium alloy 4 by using isothermal oxidation method at temperatures of 900 °C and 1000 °C. This study employs 3 varied yttrium concentration of 0 wt%, 0.5 wt% and 1 wt% as doping material for zircalloy-4 (Zr, Sn, Fe, and Cr). The isothermal oxidation process was conducted at temperatures of 900 °C and 1000 °C for 9 hours heating of samples as cast in a furnace. Tests were done to the samples after oxidation process, which include metallographic testing, hardness testing, X-Ray Diffraction (XRD) testing and oxide thickness measurements. Test results show that the varying content of yttrium does not significantly affect the value of hardness, but there is a tendency that greater yttrium content decreases hardness value. The addition of yttrium affects the oxidation resistance at high temperatures, which can be seen from the graph of oxide thickness as well as the morphology of the oxide surface of each sample.*

**Keywords:** *zircalloy-4, isothermal oxidation, yttrium variation.*

## PENDAHULUAN

Seiring dengan berkembangnya teknologi nuklir khususnya di bidang elemen bakar nuklir maka dibutuhkan juga material kelongsong elemen bakar nuklir yang memiliki karakteristik khusus yang tahan terhadap penggunaan pada temperatur tinggi. Hal ini dikarenakan pada saat operasi reaktor nuklir, temperatur bagian luar kelongsong elemen bakar nuklir bisa mencapai 360 °C [1]. Salah satu jenis material yang menjadi perhatian para peneliti dan baik untuk kondisi sekarang masih didominasi oleh paduan zirkonium (zircaloy). Zircaloy adalah bahan yang digunakan dalam struktur pendukung teras reaktor di instalasi pembangkit energi nuklir, terutama untuk kelongsong elemen bahan bakar nuklir. Hal ini dikarenakan zirkon mempunyai karakteristik untuk digunakan sebagai bahan kelongsong bahan bakar nuklir sudah sejak lama. Zircaloy mempunyai absorpsi serapan neutron yang rendah, kekerasan yang baik, serta tahan terhadap korosi pada temperatur tinggi [2,3].

Ketahanan oksidasi zircaloy pada temperatur tinggi sangat dipengaruhi oleh karakteristik lapisan oksida yang terbentuk pada permukaan logam. Cacat pada lapisan oksida yang terbentuk seperti adanya retak mikro, dan terbentuknya fasa ke dua dan mikrostruktur butiran  $ZrO_2$  [4,5]. Ketahanan oksidasi paduan zirkonium dapat ditingkatkan dengan melakukan modifikasi paduan zirkonium seperti ZrNbMoGe [6], ZIRLO™ (Zr- 1 wt% Sn- 1 wt% Nb) dan M5™ (Zr- 1 wt% Nb) serta E110 (Zr- 1 wt% Nb) yang digunakan reaktor jenis *Pressurized Water Reactor* (PWR) di Rusia untuk memperbaiki ketahanan oksidasi pada temperatur tinggi [7]. Unsur logam tanah jarang seperti zirkonium, yttrium, germanium dan rhenium sering ditambahkan pada paduan logam dengan tujuan untuk memperbaiki sifat paduan. Unsur unsur tersebut biasanya ditambahkan pada paduan logam dalam jumlah prosentasi

yang kecil dengan tujuan untuk memperbaiki ketahanan oksidasi paduan logam pada temperatur tinggi. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa penambahan zirkonium pada pelapisan Cr-Al dapat meningkatkan ketahanan siklus oksidasi pada temperatur 1000 °C paduan logam berbasis Ni superalloy Nimonic 75 [8]. Penambahan logam unsur tanah jarang Re pada paduan logam NiAl juga dapat meningkatkan ketahanan patah dan oksidasi pada temperatur 1000 °C [9]. Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa penambahan yttrium pada zirkonium juga dapat meningkatkan ketahanan oksidasi pada temperatur 900 °C dalam lingkungan uap air [10].

Pada penelitian ini penambahan yttrium (Y) digunakan untuk mengetahui pengaruh penambahan unsur padu tersebut terhadap kekerasan dan perilaku oksidasi zircaloy-4 pada temperatur tinggi dengan tujuan untuk meningkatkan ketahanan oksidasinya.

## METODOLOGI

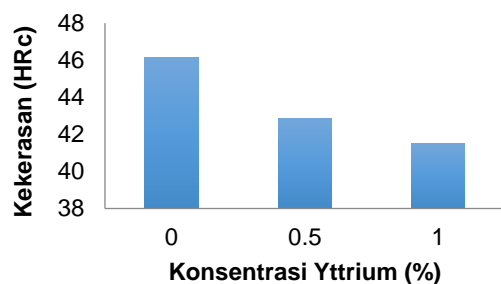
Bahan baku zircaloy-4 (Zr, Sn, Fe, dan Cr) dalam bentuk *rod* dan *chip* logam Yttrium 99,99% ditimbang dengan kadar yang telah ditentukan menggunakan neraca digital dengan berat total 20 g setiap sampel. Tahapan proses meliputi proses peleburan zircaloy-4 dengan padu yttrium sebesar 0 % berat (zircaloy-0Y); 0,5 %berat (zircaloy-0.5Y) dan 1 % berat (zircaloy-1Y) hasil penimbangan kemudian dilebur menggunakan *arc melting furnace*. Peleburan dilakukan sebanyak empat kali dan dibuat berbentuk seperti kancing. Sampel hasil peleburan dipotong menjadi dua bagian untuk dilakukan proses oksidasi isothermal pada temperatur 900 °C dan 1000 °C menggunakan tungku *tube furnace*.

Karakterisasi sampel yang dilakukan meliputi, pengujian metalografi menggunakan mikroskop optik, pengujian kekerasan menggunakan *Rockwell* skala C, pengujian XRD (*X-Ray Diffraction*) untuk mengetahui jenis fasa pada paduan dan

pengukuran keteban lapisan oksida. Sampel di etsa menggunakan larutan yang terdiri dari 100 mL aquades, 20 mL HCL 5% dan 4 mL HF dengan teknik imersi selama 12 sampai 14 detik.

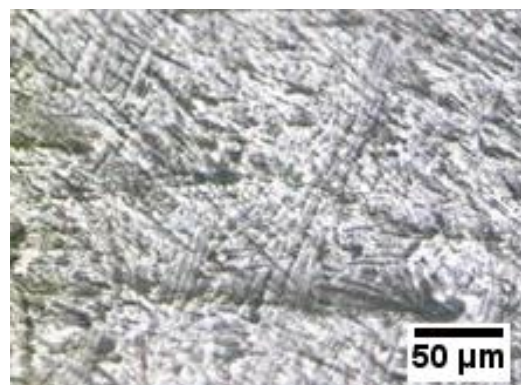
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil karakterisasi dengan menggunakan *Hardness Rockwell-C* pada sampel hasil peleburan dapat dilihat pada Gambar 1. Terlihat dimana nilai kekerasan tertinggi dimiliki oleh zirkaloy-4 tanpa pemadu yttrium dan kekerasan dengan nilai terendah diperoleh pada zirkaloy-4 dengan pemadu yttrium yang terbesar. Terjadinya penurunan nilai kekerasan ini tidak berarti dari 46 menjadi 41 setelah ditambahkan yttrium. Yttrium larut padat pada zirkaloy-4 sehingga besar persentase hingga 1 %berat tidak berperan dalam meningkatkan kekerasan zirkaloy-4.

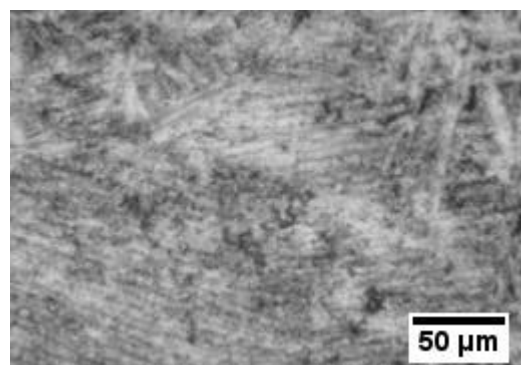


Gambar 1. Perbandingan nilai kekerasan *as cast* pada zirkaloy terhadap variasi konsentrasi yttrium.

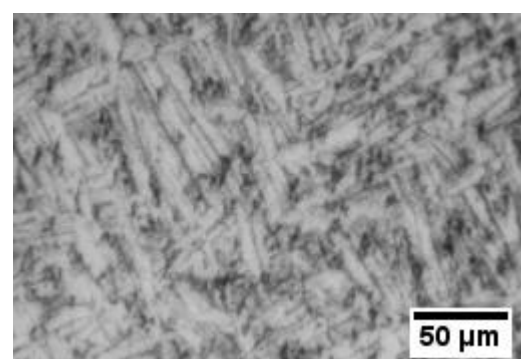
Hasil karakterisasi dengan mikroskop optik ditunjukkan pada Gambar 2 terlihat bahwa ketiga paduan memiliki mikrostruktur berupa *basketwave* serta *parallel plate* sesuai dengan penelitian sebelumnya. Hasil peleburan untuk paduan Zr-0.85Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.1Cr-0.05Cu menghasilkan mikrostruktur dengan bentuk *basketwave* dan *parallel plate* [10,11]. Mikrostruktur *basketwave* tersebut mempunyai karakteristik bentuk plat berwarna putih yang merupakan fasa  $\beta$ -Zr sedangkan yang berwarna hitam merupakan fasa  $\alpha$ -Zr. Karakteristik dari fasa  $\beta$ -Zr memiliki sifat yang lebih lunak dibandingkan fasa  $\alpha$ -Zr.



(a)



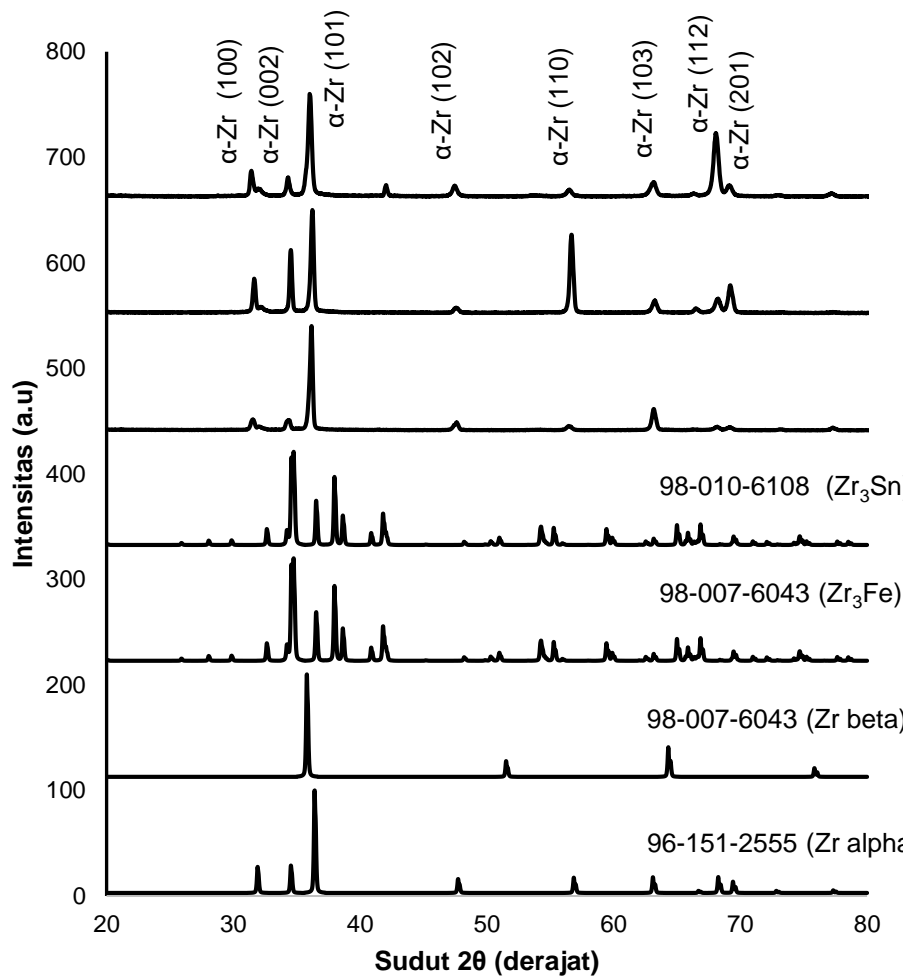
(b)



(c)

Gambar 2. Mikrostruktur ingot paduan (a) zirkaloy-0Y, (b) zirkaloy-0.5Y, dan (c) zirkaloy-1Y.

Hasil identifikasi fasa yang dilakukan pada sampel zirkaloy-0Y dan zirkaloy-1Y dapat dilihat pada Gambar 3. Terlihat bahwa puncak-puncak yang dominan pada pola difraksi sinar X dimiliki oleh fasa  $\alpha$ -Zr. Hasil analisis menggunakan XRD diperoleh fasa yang dimiliki oleh sampel zirkaloy-0.5Y dan sampel zirkaloy-1Y hampir sama yaitu terdiri dari  $\beta$ -Zr,  $\alpha$ -Zr,  $Zr_3Fe$ , dan  $Zr_3Sn$ . Penelitian sebelumnya menunjukkan bahwa pada zirkaloy-0Y terbentuk fasa yang dominan antara lain adalah fasa  $\beta$ -Zr dan  $\alpha$ -Zr[3].



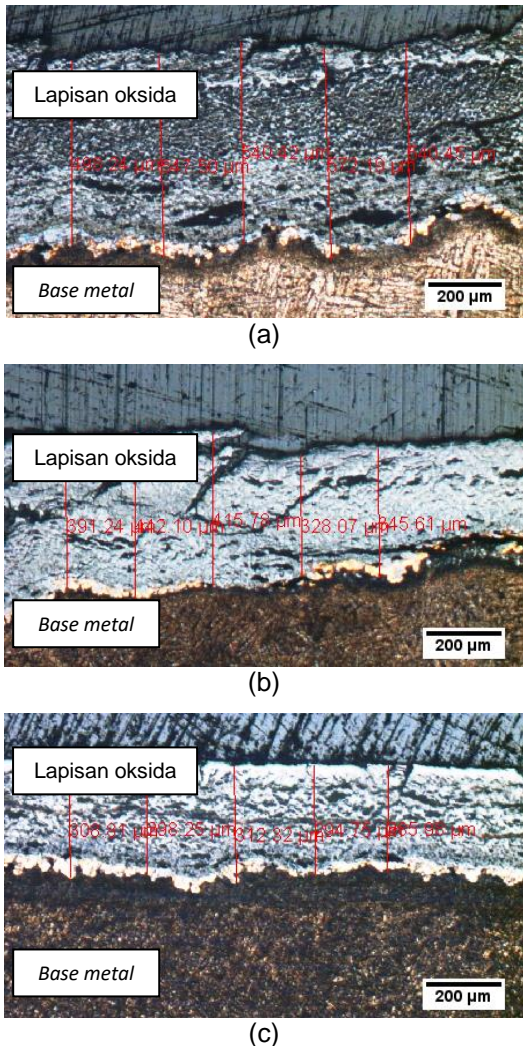
Gambar 3. Difraktogram XRD paduan as cast untuk zircaloy-0Y dan zircaloy-1Y.

Upaya untuk mengetahui ketebalan lapisan oksida dianalisis dan diamati melalui hasil mikroskop optik. Pada Gambar 4 ditampilkan mikrostruktur penampang lintang untuk sampel zircaloy yang dioksidasi pada temperatur 900 °C. Gambar 4 menunjukkan bahwa ketebalan lapisan oksida yang paling tipis terlihat pada sampel zircaloy-1Y. Pada lapisan oksida, terlihat pula adanya retakan yang relatif besar.

Pada Gambar 4 dapat diketahui bahwa ketebalan lapisan oksida yang terbentuk menjadi tipis dengan meningkatnya konsentrasi yttrium yang ditambahkan pada zircaloy. Lapisan oksida pada Gambar 4(a) terlihat adanya retak yang cukup banyak dan relatif berukuran besar. Retak tersebut terjadi karena lapisan oksida yang terbentuk mempunyai banyak

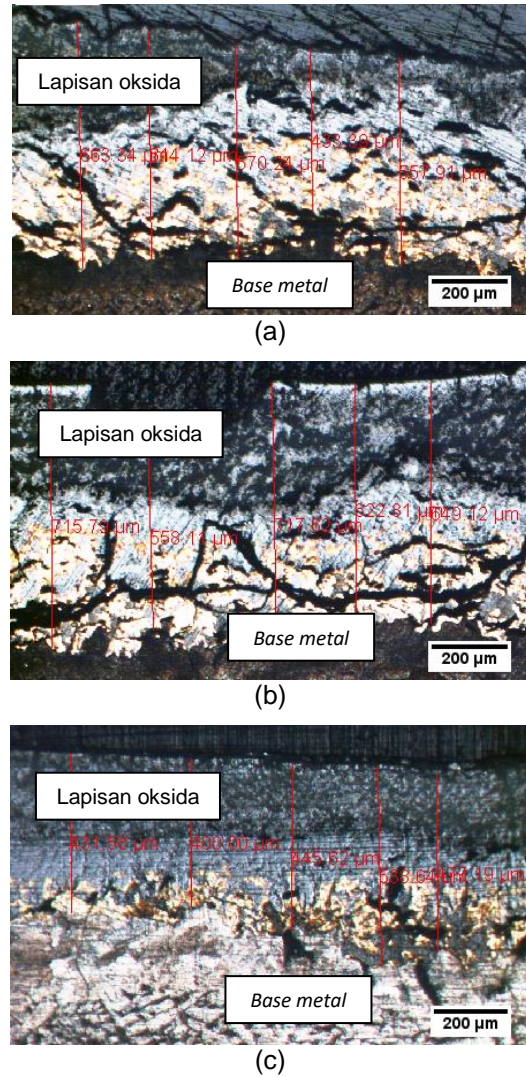
pori yang halus dan pori tersebut berkembang seiring dengan lamanya waktu oksidasi. Hasil penelitian sebelumnya juga menunjukkan bahwa oksidasi pada zircaloy-4 pada temperatur tinggi menghasilkan retak pada lapisan oksida bagian terluarnya [13]. Pada Gambar 4.(c) diperlihatkan bahwa retak yang terjadi jumlahnya relatif sedikit. Penambahan yttrium dapat mengurangi retak yang terjadi pada lapisan oksida akibatnya penetrasi oksigen ke dalam lapisan oksida akan terhambat dan lapisan oksida yang terbentuk lebih tipis sehingga dapat disimpulkan bahwa penambahan yttrium dapat meningkatkan ketahanan oksidasi paduan zirkonium. Pada Gambar 5 juga diperlihatkan bahwa antara lapisan oksida dan zircaloy-0Y terdapat lapisan tipis yang berwarna putih. Lapisan tersebut

terjadi karena pada saat terjadi proses oksidasi pada temperatur tinggi, logam zirkonium teroksidasi membentuk lapisan oksida  $ZrO_2$  sehingga terjadi daerah deplesi di bawah lapisan oksida. Lapisan tersebut merupakan larutan padat zirkonium oksigen dengan komposisi kimia  $\alpha$ -Zr (O). Larutan padat tersebut juga terbentuk pada zircaloy-4 dan Zr-Nb yang diberi unsur pepadu yttrium dan dioksidasi pada temperatur 800 °C dan 600 °C. Dari hasil oksidasi tersebut timbul larutan padat  $\alpha$ -Zr (O) di bawah lapisan oksida [12,14].



Gambar 4. Mikrostruktur tampak lintang pada temperatur oksidasi 900 °C (a) zircaloy-0Y, (b) zircaloy-0.5Y, dan (c) zircaloy-1Y.

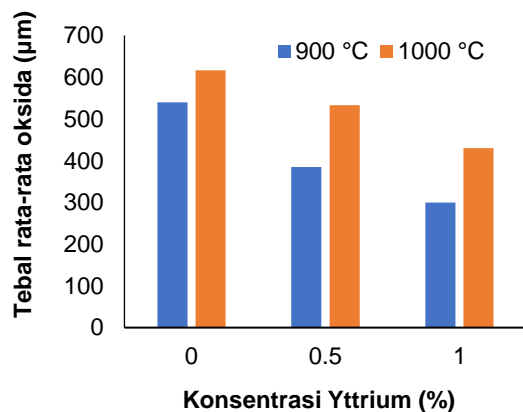
Pada Gambar 5 (a), (b) dan (c) diperlihatkan mikrostruktur penampang lintang sampel hasil oksidasi pada paduan pada temperatur 1000 °C. Pada Gambar 5 tersebut diperlihatkan bahwa lapisan oksida yang terbentuk lebih tebal bila dibandingkan pada temperatur 900 °C.



Gambar 5. Mikrostruktur tampak lintang pada temperatur oksidasi 1000°C (a) zircaloy-0Y, (b) zircaloy-0.5Y (c) zircaloy-1Y.

Terlihat pada Gambar 5 lapisan oksida yang lebih baik dari lapisan oksida pada sampel yang dioksidasi pada temperatur 900 °C. Indikator lebih baiknya yaitu lapisan oksida lebih tipis dan retak

yang terjadi lebih sedikit bila dibandingkan sampel yang tidak diberi unsur padu dengan yttrium. Lapisan oksida yang terjadi juga melekat lebih baik bila dibandingkan sampel yang tidak diberi unsur padu dengan yttrium. Hal ini dapat disimpulkan bahwa penambahan yttrium pada paduan dapat meningkatkan ketahanan oksidasi zircaloy-4. Temperatur oksidasi yang lebih tinggi juga akan meningkatkan ketebalan lapisan oksida yang terbentuk. Hal ini terjadi karena naiknya temperatur dapat menaikkan laju oksidasi dimana penetrasi gas oksigen untuk menembus lapisan oksida dan *base metal* akan lebih tinggi pada temperatur tinggi. Hal ini didukung oleh hasil penelitian sebelumnya yang menunjukkan bahwa naiknya temperatur oksidasi juga akan meningkatkan laju oksidasi paduan logam zircaloy dengan bertambah tebalnya lapisan oksida yang terbentuk [13,15].



Gambar 6. Perbandingan ketebalan lapisan oksida dipermukaan zircaloy pada temperatur oksidasi 900 °C dan 1000 °C.

Dari hasil pengukuran ketebalan oksida pada permukaan zircaloy diperoleh ketebalan lapisan oksida yang paling tipis pada zircaloy-1Y. Hal ini membuktikan bahwa unsur yttrium dapat meningkatkan ketahanan oksidasi pada zircaloy-4 yang seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5(c). Hasil penelitian sebelumnya juga menunjukkan perilaku yang sama yaitu paduan Zr-Nb yang diberi unsur padu

yttrium dapat meningkatkan ketahanan oksidasinya pada temperatur 600 °C [12]. Yttrium sendiri memiliki ketahanan oksidasi yang baik sehingga pada sampel zircaloy-1Y memiliki lapisan oksida yang paling tipis diantara sampel zircaloy-0Y dan zircaloy-0.5Y. Ketahanan oksidasi yang baik pada yttrium ditunjukkan pada diagram Ellingham, dimana unsur tersebut merupakan unsur yang paling reaktif yang berada di bagian bawah diagram. Reaktivitas unsur yttrium dibandingkan paduan zircaloy-4 terhadap oksigen, yttrium yang akan pertama kali membentuk lapisan oksida dan akan melindungi zirkonium untuk tidak bereaksi dengan lingkungan. Yttrium sendiri memiliki lapisan oksidasi yang bersifat pasivasi yang dapat mencegah zirkonium untuk bereaksi terlebih dahulu dengan lingkungan. Oleh karena itu lapisan oksida yang akan terbentuk pertama kali terjadi pada paduan zircaloy-4 dengan yttrium adalah  $Y_2O_3$ .

## SIMPULAN

Penambahan yttrium ke dalam paduan zircaloy-4 memberi pengaruh pada nilai kekerasan, kandungan yttrium yang tinggi dapat menurunkan nilai kekerasan. Penambahan unsur yttrium yang lebih tinggi juga dapat mempengaruhi ketahanan terhadap oksidasi pada temperatur tinggi. Ketebalan lapisan oksida paling tipis terjadi pada paduan zircaloy-1Y baik pada oksidasi temperatur 900 °C dan 1000 °C berturut-turut rata-rata ketebalan lapisan oksidanya sebesar 300,022 μm dan 430,000 μm. Selain itu, diperoleh pula mikrostruktur paduan zircaloy-4 berbentuk *basketwave*, sedangkan fasa yang terbentuk pada paduan zircaloy-4 dengan penambahan yttrium adalah  $\beta$ -Zr,  $\alpha$ -Zr,  $Zr_3Fe$ ,  $Zr_3Sn$ , dan  $\alpha$ -Y.

## UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih disampaikan kepada saudara Mohammad Yamin yang telah membantu dalam eksperimen untuk penyelesaian penelitian ini.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. Zhang, Y. Hu, L. Tu, F. Sun, M. Yao, B. Zhou, "Corrosion behavior and oxide microstructure of Zr-1Nb- x Ge alloys corroded in 360 °C/18.6 MPa deionized water," *Corrosion Science*, vol. 102, pp. 161–167, 2016.
- [2] M. Steinbrück, M. Böttcher, "Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 414, no. 2, pp. 276–285, 2011.
- [3] A. Pshenichnikov, J. Stuckert, M. Walter, "Microstructure and mechanical properties of Zircaloy-4 cladding hydrogenated at temperatures typical for loss-of-coolant accident (LOCA) conditions," *Nuclear Engineering and Design*, vol. 283, pp. 33–39, 2015.
- [4] J. Huang, *et al.*, "The influence of second phase particles on the crack formation in oxide films formed on zirconium alloys," *Corrosion Science*, vol. 99, pp. 172–177, 2015.
- [5] W. Gong, H. Zhang, Y. Qiao, H. Tian, X. Ni, Z. Li, X. Wang, "Grain morphology and crystal structure of pre-transition oxides formed on Zircaloy-4," *Corrosion Science*, vol. 74, pp. 323–331, 2013.
- [6] B. Bandriyana, D. H. Prajitno, A. Dimiyati, "Effect of Copper Addition on the High Temperature Oxidation of Zirconium Alloy ZrNbMoGe for Advanced Reactor Fuel Cladding Material," *Advanced Materials Research*, vol. 896, pp. 617–620, 2014.
- [7] Y. Yan, T. Burtseva, M. Billone, "High-temperature steam-oxidation behavior of Zr-1Nb cladding alloy E110," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 393, no. 3, pp. 433–448, 2009.
- [8] M. A. Elhelaly, M. A. Elzomor, M. H. Ahmed, A. O. Youssef, "Effect of zirconium addition on high-temperature cyclic oxidation of diffusion chromo-aluminized Ni-base superalloy," *Oxidation of Metals*, vol. 91, no. 1-2, pp. 159–175, 2018.
- [9] K. Bochenek, W. Węglewski, J. Morgiel, and M. Basista, "Influence of rhenium addition on microstructure, mechanical properties and oxidation resistance of NiAl obtained by powder metallurgy," *Materials Science and Engineering*, vol. 735, pp.121–130, 2018.
- [10] P. Mouche, B. Heuser, "Steam oxidation of zirconium–yttrium alloys from 500–1100°C," *Oxidation of Metals*, pp. 1-19, 2018.
- [11] L. Chai, B. Luan, J. Chen, J. Zhou, Q. Liu, "Effect of cooling rate on  $\beta \rightarrow \alpha$  transformation during quenching of a Zr-0.85Sn-0.4Nb-0.4Fe-0.1Cr-0.05Cu alloy," *Science China Technological Sciences*, vol. 55, no. 10, pp. 2960–2964, 2012.
- [12] D. H. Prajitno, S. Soepriyanto, E. A. Basuki, and S. Wiryolukito, "Isothermal oxidation behavior of ternary Zr-Nb-Y alloys at high temperature," *AIP Conference Proceedings* 1589 (1),pp.182-186, 2014.
- [13] M. Steinbrück, "Prototypical experiments relating to air oxidation of Zircaloy-4 at high temperatures," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 392, no. 3, pp. 531–544, 2009.
- [14] I. Idarraga, M. Mermoux, C. Duriez, A. Crisci, J. Mardon, "Raman investigation of pre- and post-breakaway oxide scales formed on Zircaloy-4 and M5® in air at high temperature," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 421, no. 1-3, pp. 160–171, 2012.
- [15] C. Duriez, T. Dupont, B. Schmet, F. Enoch, "Zircaloy-4 and M5® high temperature oxidation and nitriding in air," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 380, no. 1-3, pp. 30–45, 2008.