

## PROSES PELAPISAN KELONGSONG ZIRKALOI DENGAN KARBURASI DAN NITRIDASI PLASMA

Etty Mutiara<sup>(1)</sup>, Yatno Dwi A.S.<sup>(1)</sup>, Isfandi<sup>(1)</sup>, Ikhwanul Aziz<sup>(2)</sup> dan Suprpto<sup>(2)</sup>

<sup>(1)</sup>Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir

<sup>(2)</sup>Pusat Sains dan Teknologi Akselerator

### ABSTRAK

Penelitian proses pelapisan pada permukaan kelongsong zirkaloi terus dilakukan dalam upaya meningkatkan kinerja kelongsong elemen bakar. Proses pelapisan bagian luar kelongsong zirkaloi-4 dilakukan dengan karburasi plasma dan nitridasi plasma. Pada proses karburasi plasma, gas metan merupakan sumber atom karbon dan pada proses nitridasi plasma digunakan gas nitrogen. Parameter proses yang akan menentukan kualitas hasil proses meliputi kondisi plasma yang dibangkitkan, temperatur dan kondisi permukaan kelongsong zirkaloi, tekanan *chamber* dan durasi proses. Kondisi plasma yang dibangkitkan meliputi jenis ion, energi kinetik rerata dan dosis ion. Energi kinetik rerata akan menentukan kedalaman penetrasi/penembusan ion-ion ke dalam bahan target. Dosis ion merupakan fungsi berkas arus ion sementara durasi proses akan menentukan jumlah ion atau prosentasi ion yang dideposisikan ke dalam bahan target. Jumlah atom karbon atau nitrogen yang masuk ke permukaan kelongsong zirkaloi akan menentukan kekerasan permukaannya. Melalui pengaturan laju alir gas dan kombinasi tegangan–arus maka dapat dicapai tekanan *chamber* dan temperatur substrat yang dikehendaki selama durasi proses tertentu. Pada riset ini digunakan peralatan karburasi/nitridasi plasma di PSTA–Batan Jogjakarta dengan variasi tekanan gas CH<sub>4</sub>+Ar untuk proses karburasi dan variasi durasi proses untuk nitridasi plasma dengan spesimen uji berupa potongan kelongsong zirkaloi-4. Data hasil karakterisasi spesimen uji untuk proses karburasi plasma menunjukkan bahwa dengan bertambah besar tekanan gas dalam *chamber*, tebal lapisan yang diperoleh pada proses karburasi plasma semakin berkurang. Dengan bertambahnya tekanan gas berarti dosis ion yang akan dibangkitkan akan bertambah yang akan menyebabkan penurunan tegangan atau penurunan energi kinetik rerata dan kemampuan penetrasi ion karbon sehingga tebal lapisan menjadi berkurang. Sementara nilai kekerasan mikro rata-rata lapisan yang terbentuk dari variasi tekanan gas memberikan peningkatan yang tidak signifikan bila dibandingkan dengan kekerasan mikro kelongsong zirkaloi yang tidak dilapisi (blanko). Hasil karakterisasi proses nitridasi plasma kelongsong zirkaloi menunjukkan bahwa dengan bertambah panjang durasi proses, jumlah ion nitrogen yang terdeposisi menjadi bertambah sehingga lapisan yang terbentuk bertambah tebal. Kekerasan mikro permukaan kelongsong hasil proses nitridasi mempunyai nilai lebih tinggi bila dibandingkan dengan kekerasan mikro kelongsong zirkaloi yang tidak dilapisi (blanko). Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa proses karburasi plasma pada kelongsong zirkaloi-4 bukanlah cara yang tepat untuk memberikan lapisan yang akan meningkatkan kekerasan permukaan kelongsong zirkaloi sedangkan proses pelapisan dengan nitridasi plasma perlu diteliti lebih lanjut untuk perolehan hasil proses pelapisan yang optimal.

**Kata kunci:** pelapisan, karburasi plasma, nitridasi plasma, zirkaloi-4, kelongsong

### PENDAHULUAN

Penelitian pengembangan kelongsong untuk elemen bakar PLTN tipe PWR (*Pressurized Water Reactor*) yang bertoleransi pada kecelakaan (*Accident Tolerant Fuel, ATF*) terus dilakukan<sup>[1-4]</sup>. Pengembangan ini bertujuan untuk pengoperasian elemen bakar *burn-up* tinggi pada operasi normal dan untuk memperpanjang waktu penyelamatan (*coping time*) saat terjadi kecelakaan pada teras PLTN. Salah satu pengembangan tersebut adalah pemberian lapisan pelindung tipis pada permukaan luar kelongsong zirkaloi untuk meningkatkan kinerja kelongsong<sup>[2-4]</sup>. Pemberian lapisan pelindung akan

meningkatkan ketahanan aus kelongsong melalui perlakuan permukaan (*surface treatment*) yang meningkatkan kekerasan permukaan<sup>[5-6]</sup>.

Proses pelapisan kelongsong zirkaloi dapat dilakukan dengan deposisi plasma seperti karburasi, nitridasi, karbunitridasi dan proses *sputtering*. Kandidat bahan pelapis diantaranya adalah  $Ti_3AlC$ ,  $Cr_3C_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $ZrC$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $ZrN$  dan  $TiN$ <sup>[2,7]</sup>. Ketebalan lapisan pelindung  $Ti_3AlC$  pada permukaan kelongsong zirkaloi yang telah diteliti agar memberikan fungsi perlindungan yang optimal berkisar antara 10 - 20  $\mu m$  dan lapisan  $TiN$  dengan ketebalan 1  $\mu m$ <sup>[3,7]</sup>. Hasil komputasi yang meninjau dari sisi neutronik menyatakan bahwa ketebalan lapisan keramik pada bagian luar kelongsong zirkaloi yang diizinkan berkisar antara 10 - 30  $\mu m$ <sup>[8]</sup>.

Pada proses pelapisan kelongsong zirkaloi dengan karburasi plasma atau nitridasi plasma, kelongsong zirkaloi berada pada posisi katoda/target. Pada proses karburasi plasma, gas asetilen atau metan merupakan sumber atom karbon dan pada proses nitridasi plasma, atom karbon digantikan oleh atom nitrogen. Lapisan akan terbentuk dengan masuknya atom karbon atau nitrogen dari dalam plasma ke permukaan kelongsong. Melalui pembangkitan beda potensial antara anoda dan katoda dengan besar tertentu, plasma akan terbentuk. Partikel-partikel berenergi tinggi dari dalam plasma akan menumbuk permukaan kelongsong zirkaloi. Ada beberapa kemungkinan yang terjadi saat proses penumbukan permukaan kelongsong zirkaloi oleh atom/ion karbon dari dalam plasma. Atom karbon dengan energi tertentu akan terpantul setelah menumbuk permukaan zirkaloi atau akan masuk ke permukaan dan membentuk larutan padat (*solid solution*) dengan atom-atom zirkonium dengan membentuk fasa baru  $ZrC_x$ . Pada proses nitridasi plasma akan terbentuk  $ZrN_x$ .

Prinsip proses karburasi plasma dan nitridasi plasma hampir sama dengan proses implantasi ion, namun pada proses karburasi atau nitridasi plasma tidak dilakukan pemilihan/pemisahan ion, pemfokusan dan penembakkan ion (*ion implantation*) yang akan masuk ke permukaan bahan yang menerima perlakuan permukaan<sup>[9-10]</sup>. Bila dibandingkan dengan proses konvensional, penggunaan plasma pada proses karburasi dan nitridasi menjadi lebih unggul dalam hal durasi proses, konsumsi gas dan konsumsi energi yang tidak boros serta ramah lingkungan<sup>[9,11]</sup>. Selain itu, dengan penggunaan plasma menjadi lebih mudah dalam melakukan pengontrolan kualitas lapisan khususnya pada perolehan ketebalan lapisan untuk bahan yang memerlukan presisi tinggi<sup>[11]</sup>. Kelemahan proses pelapisan dengan menggunakan plasma adalah perlunya melengkapi peralatan pelapis dengan sistem tegangan tinggi, sistem pengendali temperatur dan pengatur laju alir gas.

Laju pelapisan dan kedalaman penetrasi atom karbon atau nitrogen pada proses plasma karburasi atau plasma nitridasi ditentukan oleh parameter proses pelapisan.

Parameter tersebut antara lain kondisi plasma yang dibangkitkan, temperatur dan kondisi permukaan kelongsong zirkaloi, tekanan *chamber* dan durasi proses. Kondisi plasma yang dibangkitkan meliputi jenis ion, energi kinetik rerata dan dosis ion<sup>[9]</sup>. Energi kinetik rerata akan menentukan kedalaman penetrasi/penembusan ion-ion ke dalam bahan target. Dosis ion merupakan fungsi berkas arus ion. Durasi proses akan menentukan jumlah ion atau prosentasi ion yang dideposisikan ke dalam bahan target. Parameter tersebut secara keseluruhan akan mempengaruhi profil distribusi konsentrasi yang terdposisi dan fasa yang terbentuk<sup>[9]</sup>. Jumlah atom karbon atau nitrogen yang masuk ke permukaan kelongsong zirkaloi akan menentukan kekerasan permukaannya.

Pada penelitian ini parameter proses karburasi plasma yang divariasikan adalah tekanan gas pada temperatur proses maksimal yang konstan yang mampu dicapai oleh alat pelapis yang digunakan yaitu 400°C, sementara untuk nitridasi plasma parameter yang divariasikan adalah durasi proses. Temperatur proses pelapisan zirkaloi tidak boleh melebihi temperatur *annealing* terakhir dari fabrikasi kelongsong zirkaloi untuk menghindari perubahan mikrostruktur, umumnya tidak melebihi 500°C<sup>[12]</sup>.

Spesimen kelongsong zirkaloi hasil proses pelapisan selanjutnya dikarakterisasi untuk memperoleh data mikro struktur, kekerasan dan tebal lapisan. Data uji kualitas dianalisis dan dievaluasi sebagai pertimbangan pada penelitian pelapisan kelongsong zirkaloi lebih lanjut untuk perbaikan kualitas dan perolehan kualitas optimal sesuai yang direncanakan.

## **METODOLOGI**

Pada penelitian ini, spesimen uji yang digunakan adalah potongan kelongsong zirkaloi-4 dengan diameter 10,75mm, panjang 20mm dan tebal kelongsong 0,7 mm. Sebelum dilakukan proses pelapisan, spesimen uji dicuci dengan alkohol dalam *ultrasonic pit* selama 30 menit dan dikeringkan dengan udara panas pada temperatur 60-70 °C selama 2 jam.

Proses pelapisan permukaan kelongsong zirkaloi dilakukan menggunakan peralatan karburasi/nitridasi plasma di PSTA–Batan Jogjakarta. Pada pelapisan plasma karburasi maupun plasma nitridasi, kombinasi tegangan-arus diatur sedemikian sehingga plasma terbentuk dan dipertahankan. Melalui pengaturan laju alir gas dan kombinasi tegangan–arus maka dapat dicapai tekanan *chamber* dan temperatur substrat yang dikehendaki selama durasi proses tertentu. Pada riset ini, tegangan yang dibangkitkan, arus, tekanan campuran gas metan dan argon, temperatur spesimen dan durasi proses pelapisan dengan karburasi plasma ditunjukkan pada Tabel 1 dan untuk nitridasi plasma ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 1. Parameter proses pelapisan spesimen kelongsong zirkaloi-4 dengan karburasi plasma

No.	Spesimen uji	Tegangan (Volt)	Arus (mA)	Tekanan gas CH <sub>4</sub> + Ar (mbar)	Temperatur Spesimen (°C)	Durasi (jam)
1	Zirkaloi-4	575	310	1,4	400	4
2	Zirkaloi-4	540	360	1,6	400	4
3	Zirkaloi-4	530	350	1,8	400	4

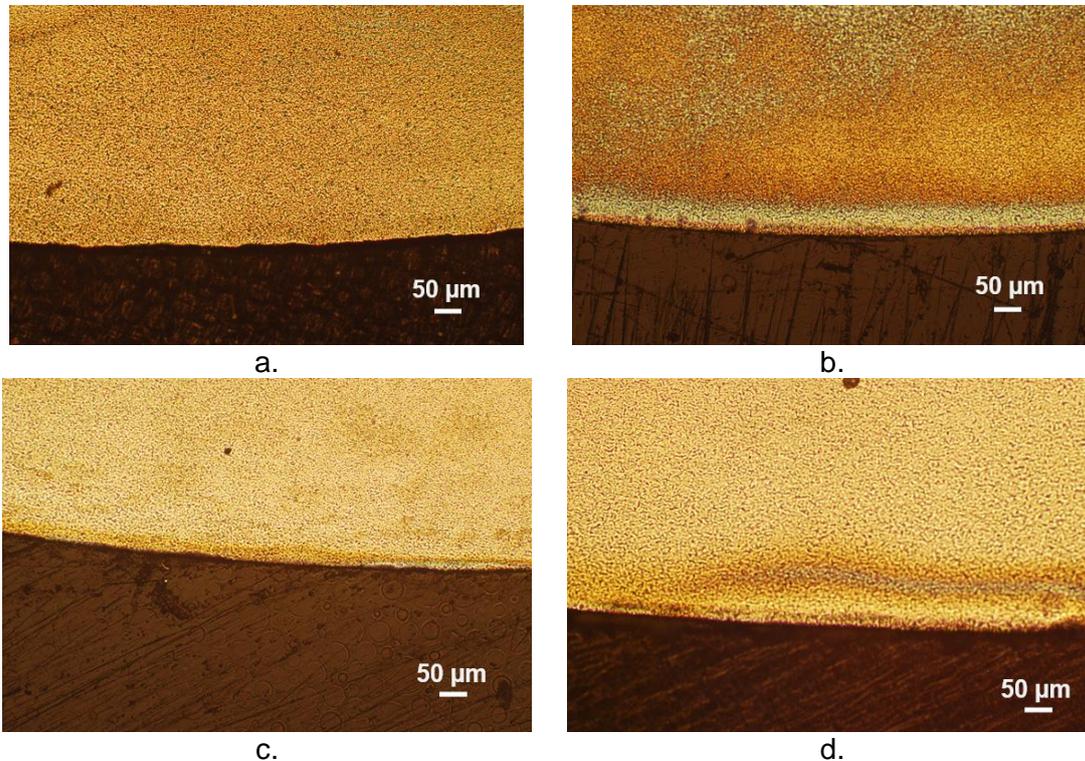
Tabel 2. Parameter proses pelapisan spesimen kelongsong zirkaloi-4 dengan nitridasi plasma

No.	Spesimen uji	Tegangan (Volt)	Arus (mA)	Tekanan gas N <sub>2</sub> + Ar (mbar)	Temperatur Spesimen (°C)	Durasi (jam)
1	Zirkaloi-4	685	447	1,6	404	1
2	Zirkaloi-4	618	404	1,6	400	2

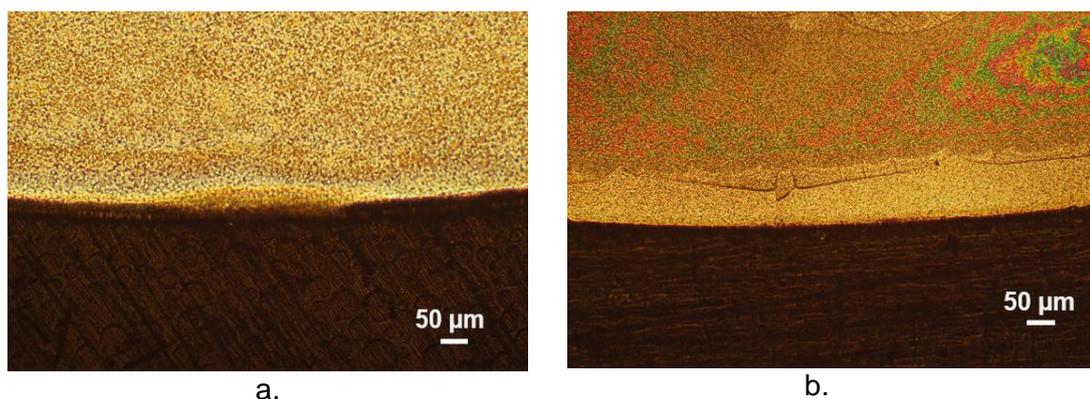
Karakterisasi yang dilakukan adalah pengamatan dengan mikroskop optik untuk mengetahui struktur mikro, tebal lapisan dan uji kekerasan lapisan yang terbentuk.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil pengamatan dengan mikroskop optik spesimen kelongsong zirkaloi-4 yang telah mengalami proses pelapisan dengan karburasi plasma ditampilkan pada Gambar 1 dan dengan nitridasi plasma pada Gambar 2.



Gambar 1. Foto mikrostruktur spesimen hasil pelapisan karburasi plasma dengan variasi tekanan gas CH<sub>4</sub> + Ar : a. spesimen blanko, b. Tekanan 1,4 mbar, c. Tekanan 1,6 mbar dan d. Tekanan 1,8 mbar.



Gambar 2. Foto mikrostruktur spesimen hasil pelapisan nitridasi plasma dengan tekanan gas  $N_2 + Ar$  sebesar 1,6 mbar dan variasi durasi proses : a. 1 jam, b. 2 jam

Selain gambar struktur mikro, telah diperoleh data tebal lapisan dan kekerasan mikro lapisan yang ditunjukkan pada Tabel 3 dan Tabel 4.

Tabel 3. Ketebalan lapisan dan kekerasan mikro lapisan spesimen kelongsong zirkaloi-4 hasil proses dengan karburasi plasma selama 4jam pada temperatur  $400^\circ C$

No.	Tegangan (Volt)	Arus (mA)	Tekanan gas $CH_4 + Ar$ (mbar)	Tebal lapisan rata-rata ( $\mu m$ )	Kekerasan mikro rata-rata (HVN)
1	blanko	blanko	blanko	blanko	226
2	575	310	1,4	14,42	228
3	540	360	1,6	10,16	197
4	530	350	1,8	10,13	286

Tabel 4. Ketebalan lapisan dan kekerasan mikro lapisan spesimen kelongsong zirkaloi-4 hasil proses dengan nitridasi pada temperatur  $400^\circ$  dengan variasi durasi proses pelapisan

No.	Tegangan (Volt)	Arus (mA)	Tekanan gas $N_2 + Ar$ (mbar)	Durasi proses (jam)	Ketebalan lapisan rata-rata ( $\mu m$ )	Kekerasan mikro rata-rata (HVN)
1	blanko	blanko	blanko	blanko	blanko	226
2	685	447	1,6	1	35,87	702
3	618	404	1,6	2	90,99	570

Berdasarkan foto mikrostruktur pada Gambar 1, data proses pada Tabel 1 dan data hasil karakterisasi pada Tabel 3, dengan bertambah besar tekanan gas dalam *chamber*, tebal lapisan yang diperoleh pada proses karburasi plasma semakin berkurang. Hal ini sejalan dengan besar tegangan pembangkitan plasma yang mempengaruhi energi kinetik dan kemampuan penetrasi ion karbon ke permukaan kelongsong. Dengan bertambahnya tekanan gas berarti dosis ion yang akan dibangkitkan pada beda potensial

(tegangan) tertentu akan bertambah. Pada volume *chamber* dan jarak antar elektrode tetap serta bahan target yang sama, penurunan tegangan dengan bertambahnya dosis ion karbon akan menyebabkan penurunan energi kinetik rerata ion karbon sehingga tebal lapisan menjadi berkurang. Sementara nilai kekerasan mikro rata-rata lapisan yang terbentuk dari variasi tekanan gas pada Tabel 3, lebih kecil untuk tekanan gas 1,6 mbar dan peningkatan yang tidak signifikan untuk tekanan 1,4 mbar dan 1,8 mbar bila dibandingkan dengan kekerasan mikro kelongsong zirkaloi yang tidak dilapisi (blanko). Berdasarkan data kekerasan mikro ini, bila dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Meng<sup>[13]</sup> dan Long<sup>[14]</sup> serta komputasi oleh Arya<sup>[15]</sup>, maka dapat diperkirakan bahwa lapisan yang terbentuk pada permukaan kelongsong zirkaloi pada proses karburasi plasma bukanlah fasa ZrC tetapi larutan padat Zr dan C dan tidak memberikan peningkatan kekerasan permukaan.

Hasil karakterisasi proses nitridasi plasma kelongsong zirkaloi pada Tabel 4 menunjukkan bahwa tebal lapisan yang terbentuk pada variasi durasi proses bertambah dengan semakin lama proses nitridasi yang dilakukan. Durasi proses akan menentukan jumlah ion atau prosentasi ion yang dideposisi ke dalam bahan target untuk besar parameter proses yang sama. Dengan bertambah panjang durasi proses, jumlah ion nitrogen yang terdepositasi menjadi bertambah sehingga lapisan yang terbentuk bertambah tebal. Jumlah atom/ion nitrogen yang masuk ke permukaan kelongsong zirkaloi akan menentukan kekerasan permukaannya. Berdasarkan data pada Tabel 4, kekerasan mikro permukaan kelongsong hasil proses nitridasi dengan variasi durasi proses mempunyai nilai lebih tinggi bila dibandingkan dengan kekerasan mikro kelongsong zirkaloi yang tidak dilapisi (blanko). Berdasarkan foto mikrostruktur pada Gambar 2 b, untuk spesimen dengan durasi proses 2 jam terlihat *crack* pada lapisan yang terbentuk di permukaan kelongsong dan hal ini diperkirakan yang menyebabkan terjadinya penurunan nilai kekerasan bila dibandingkan dengan spesimen berdurasi proses 1 jam.

## KESIMPULAN

Proses karburasi plasma spesimen uji kelongsong zirkaloi dengan variasi tekanan gas CH<sub>4</sub>+Ar menunjukkan bahwa dengan bertambah besar tekanan gas dalam *chamber*, tebal lapisan yang diperoleh pada proses karburasi plasma semakin berkurang. Pertambahan tekanan gas berarti dosis ion yang akan dibangkitkan bertambah. Hal ini menyebabkan penurunan tegangan atau penurunan energi kinetik rerata dan kemampuan penetrasi ion karbon sehingga tebal lapisan menjadi berkurang. Nilai kekerasan mikro rata-rata dari lapisan yang terbentuk dengan variasi tekanan gas memberikan peningkatan yang tidak signifikan bila dibandingkan dengan kekerasan mikro kelongsong zirkaloi yang tidak dilapisi (blanko). Hasil karakterisasi proses nitridasi plasma kelongsong

zirkaloi menunjukkan bahwa dengan bertambah panjang durasi proses, jumlah ion nitrogen yang terdeposisi menjadi bertambah sehingga lapisan yang terbentuk bertambah tebal. Kekerasan mikro permukaan kelongsong hasil proses nitridasi mempunyai nilai lebih tinggi bila dibandingkan dengan kekerasan mikro kelongsong zirkaloi yang tidak dilapisi (blanko). Dari penelitian ini dapat disimpulkan bahwa proses karburasi plasma pada kelongsong zirkaloi-4 bukanlah cara yang tepat untuk memberikan lapisan yang akan meningkatkan kekerasan permukaan kelongsong zirkaloi sedangkan proses pelapisan dengan nitridasi plasma perlu diteliti lebih lanjut untuk perolehan hasil proses pelapisan yang optimal.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Penelitian ini terlaksana atas pendanaan dari DIPA PTBBN Batan tahun 2016 dan kerjasama dengan PSTA Batan Jogjakarta. Untuk itu, penulis mengucapkan terima kasih atas bantuan dan kerjasama semua pihak yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

### DAFTAR PUSTAKA

1. Zinkle, S.J. et al (2014). *Accident Tolerant Fuel for LWRs : A Perspective*. Journal of Nuclear Materials, Vo. 448, Issues 1-3, 374-379.
2. Kim, H.G. et al. (2013). *Application of Coating Technology on the Zirconium-Based Alloy to Decrease High-Temperature Oxidation*. LWR Fuel Technology Division, KAERI, Republic of Korea.
3. Khatkhatay, F. et al (2014). *Superior Corrosion Resistance Properties of TiN-based Coating On Zircaloy Tubes in Supercritical Water*. J. of Nucl. Mat, Vol. 451, Issues 1-3, 346-351.
4. Ace Alat et al. (2016). *Multilayer (TiN, TiAlN) ceramic coating for nuclear fuel cladding*. Journal of Nuclear Material 478(2016) 236-244.
5. Peter J. Blau (2014). *A Multi-stage Wear Model for Grid-to-rod Fretting of Nuclear Fuel Rods*. Wear, Volume 313, Issues 1-2 (2014) 89-96.
6. J.H. Sung et al. (2001). *Fretting Damage of TiN Coated Zircaloy-4 Tube*. Wear, Vol. 250, Issues 1-12 (2001) 658-664.
7. Barret, K. et al (2012). *Advanced LWR Nuclear Fuel Cladding System Development Trade-off Study*. INL/EXT-12-27090, Idaho National Laboratory, LWR Sustainability Prog.

8. Ian Younker and Massimiliano Fratoni (2016), *Neutronic Evaluation of Coating and Cladding Materials for Accident Tolerant Fuels*, Progress in Nuclear Energy 88 (2016), 10-18.
9. Tjipto Sujitno (2014). Aplikasi Plasma Sputtering. Diktat Pelatihan Teknologi Plasma Sputtering. PSTA BATAN Yogyakarta & Pusdiklat BATAN Jakarta.
10. Ghulam Murtaza et al. (2011). *Carburizing of Zirconium Using a Low Energy Mather Type Plasma Focus*. Surface & Coatings Technology 205 (2011) 3012-3019.
11. Thiago de Souza Lamim et al. (2015). *Plasma Carburizing of Sintered Pure Iron at Low Temperature*. Materials Research (2015), 18(2) 320-327.
12. Hyun-Gil Kim, Il-Hyun Kim, Yang-Il Jung, Dong-Jun Park, Jeong-Yong Park, Yang-Hyun Koo (2015). *Adhesion Property and High-Temperature Oxidation Behavior of Cr-Coated Zircaloy-4 Cladding Tube Prepared By 3D Laser Coating*. Journal of Nuclear Materials. Volume 465 (2015) 531-539.
13. Meng, Q.N. et al. (2013). *Deposition and Characterization of Reactive Magnetron Sputtered Zirconium Carbide Films*. Surface & Coating Technology, 232 , 876-883.
14. Chu, C.L. et al. (2011). *Fabrication, Properties, and Cytocompatibility of ZrC Film on Electropolished NiTi Shape Memory Alloy*. Mat. Sci.and Eng. C, 31, 423-427.
15. Long Y. et al. (2014). *Phase Composition, Microstructure and Mechanical Properties of ZrC coating Produced by Chemical Vapor Deposition*. Ceramics International, 40, 707-713.
16. Arya A. And Carter E.A. (2004). *Structure, Bonding and Adhesion at The ZrC(110)/Fe(110) Interface from First Principles*. Surface Science 560, 103-120.