

## ANALISIS STRUKTUR MIKRO DAN KRISTAL PADUAN ZrNbMoGe

A.H. Ismoyo, Parikin dan B.Bandryana

Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir – BATAN  
Email: farihin@batan.go.id

### ABSTRAK

**ANALISIS STRUKTUR MIKRO DAN KRISTAL PADUAN ZrNbMoGe.** Pengamatan struktur mikro dan struktur kristal paduan zirkonium baru ZrNbMoGe dengan dopan germanium yang keras dan rapuh telah dilakukan di PTBIN-BATAN. Sintesis dilakukan dengan proses peleburan atau melelehkan bahan baku (raw material) Zr, Nb, Mo, Ge dengan menggunakan tungku busur listrik (arc melting furnace) pada temperatur 1850 °C dengan atmosfer gas argon di PTNBR-Bandung. Masing-masing spesimen diperlakukan 4 kali pelelehan (flapping). Karakterisasi dengan SEM-EDS Philips 420i (UI-Depok) dilakukan untuk mengetahui struktur mikro dan komposisi paduan baru tersebut. Hasil menunjukkan bahwa gambar mikrografi permukaan terdiri dari struktur zirkonium dan beberapa paduan zirkonium baru seperti ZrMo<sub>2</sub> dan Zr<sub>3</sub>Ge, yang diprediksi dari prosentase intensitas EDS yang muncul memberikan perbandingan yang cukup mendekati. Pengukuran lain dengan XRD memperlihatkan fasa ZrMo<sub>2</sub> dan Zr<sub>3</sub>Ge adalah faktor minor yang merupakan presipitat yang terbentuk pada saat persenyawaan intermetalik berlangsung spontan secara penuaan alamiah (natural ageing). Data difraktogram sinar-X memperlihatkan bahwa struktur kristal paduan zirkonium baru adalah hcp  $a=3,23\text{\AA}$ ,  $b=3,23\text{\AA}$  dan  $c=5,14\text{\AA}$ , tetapi muncul puncak baru di sekitar sudut  $2\theta=33,50^\circ$  dan  $2\theta=34,30^\circ$ . Analisis Rietveld menunjukkan proses presipitasi ZrMo<sub>2</sub> dan Zr<sub>3</sub>Ge terbentuk. Bentuk struktur kristal presipitat pertama adalah kubus pusat badan dengan  $a=7,59\text{\AA}$  dan kedua adalah tetragonal dengan  $a=11,07\text{\AA}$ ,  $b=11,07\text{\AA}$  dan  $c=5,47\text{\AA}$ . Identifikasi presipitat ZrMo<sub>2</sub> dan Zr<sub>3</sub>Ge masih dalam diskusi yang cukup serius sehingga perlu penelitian lebih lanjut.

**Kata kunci :** struktur mikro, struktur kristal, paduan ZrNbMoGe, presipitat, kekerasan.

### ABSTRACT

**ANALYSIS OF MICROSTRUCTURE AND CRYSTAL STRUCTURE OF ZrNbMoGe ALLOYS.** The zirconium alloy has been developed as a candidate of the structural materials of cladding of nuclear fuel elements. Microstructure and crystal structure observations of new Ge-doped zirconia ZrNbMoGe alloy which is extremely hard and brittle has been performed at PTBIN-BATAN. The raw materials, Zr, Nb, Mo, Ge were melted at 1850 °C in argon atmosphere using arc-melting furnace at PTNBR-Bandung. Each sample was re-melted (flapping) four times. The microstructures are characterized by using SEM-EDS Philips 420i (UI-Depok) to observe the surface of the alloy compositions. The surface micrograph shows the predominance of zirconium structures and other type of zirconium alloys; like ZrMo<sub>2</sub> and Zr<sub>3</sub>Ge are present. This was predicted of by a comparison of element intensities of EDS. While X-Ray diffractogram shows the ZrMo<sub>2</sub> and Zr<sub>3</sub>Ge phases as the minor factor of the alloy; i.e. the precipitates that coagulate in the intermetallic solid solutions by natural ageing spontaneously. The diffraction patterns show that the new zircalloys are hcp with the lattice parameter of  $a=3,23\text{\AA}$ ,  $b=3,23\text{\AA}$  and  $c=5,14\text{\AA}$ . Two peaks were observed in the diffraction profiles of about angle  $2\theta=33,50^\circ$  and  $2\theta=34,30^\circ$ , indicating the formation of precipitation of ZrMo<sub>2</sub> and Zr<sub>3</sub>Ge in the samples. The former is body centered cubic with lattice parameter of  $a=7,59\text{\AA}$  and the last is tetragonal with the lattice parameter of  $a=11,07\text{\AA}$ ,  $b=11,07\text{\AA}$  and  $c=5,47\text{\AA}$ . Identification of ZrMo<sub>2</sub> and Zr<sub>3</sub>Ge precipitates has been seriously discussed and needs further research.

**Key words:** microstructure, crystal structure, ZrNbMoGe alloy, precipitate, hardness.

## 1. PENDAHULUAN

Pemeriksaan komponen bahan struktur berawal dari gambaran strukturmikro yang terjadi setelah pemaduan *via* pelelehan unsur-unsur tertentu sesuai tujuan yang diinginkan. Kejadian terbentuknya ukuran butir, batas butir, fasa baru, proses presipitasi, komposisi kimia, cacat kristal, dislokasi, dan lainnya dapat secara sederhana diungkapkan pada pengamatan permukaan mikro bahan. Proses ini sangat penting sebagai langkah awal untuk proses-proses selanjutnya. Berbagai teknik [1] berkaitan dengan studi strukturmikro sudah tersedia, dari yang sederhana dengan Mikroskop Optik (batas butir dan ukuran butir), yang menengah menggunakan *scanning electron microscope*, SEM (presipitasi), *energy dispersive spectroscopy*, EDS atau *auger electron spectroscopy*, AES (komposisi kimia) sampai tingkat tinggi dengan *transmission electron microscope*, TEM (cacat kristal dan dislokasi) dengan perbesaran hingga mencapai keteraturan arah kristal bahan.

Studi strukturmikro terkait pada kemampuan membedakan secara detail komposisi kimia, struktur atau orientasi berlainan, yang berdekatan. Teknik pencitraan/penampakan (*imaging*) strukturmikro hampir seluruhnya didasarkan pada tanggapan detail konstituen terhadap radiasi datang atau pada kualitas intensitas radiasi yang dipancarkan oleh obyek saat tereksitasi secara sempurna. Kekontrasan obyek diperlihatkan sebagai daerah terang dan gelap. Efek refraksi pada batas fasa dapat membiaskan cahaya terang dan menggelapkan daerah tetangganya. Intensitas efek ini bergantung pada indeks bias [2]. Strukturmikro permukaan paduan baru ZrNbMoGe dianalisis berdasarkan daerah terang-gelap atau tinggi-rendah intensitas cahaya.

Pengamatan strukturmikro dilakukan dengan menggunakan Philips LEO-420i SEM, yang menawarkan keuntungan lebih, daripada mikroskopi biasa. Kemampuannya menembus bahan lebih dalam dan memberi beda kontras topografi permukaan karena penggunaan sinar elektron. Ukuran butiran atau serangan lokal akibat korosi larutan pengetsa pada bahan dapat dengan jelas diamati. Kondisi korosi sangat agresif pada batas butir dan serangan intergranular sangat cepat sepanjang batas butiran induk. Efek ini dikenal sebagai serangan ujung butiran dan dapat mengakibatkan kehilangan kekuatan bila beban berlebih.

Fenomena menarik dari persenyawaan

intermetalik Zr-Mo-Nb-Ge adalah terbentuk kristal baru hasil pertukaran atom-atom penyusun bahan paduan. Kristal baru ini memiliki struktur sama atau berbeda (*diffused structure*) dari kristal induk. Kristal yang terbentuk beragam, diantaranya dipengaruhi oleh presentase komposisi penambahan unsur dalam bahan dan tingkat kelarutan padat (*solid-solubility*). Struktur baru menjadi bagian minor dan dapat membentuk presipitat [1]. Oleh karena unsur yang ditambahkan hanya sekitar 1-2 %. Ketika senyawa intermetalik ini tumbuh dalam lapisan difusi, kristal cenderung tumbuh ke arah bidang tertentu, akibat pengaruh substrat induk sebagai pancingan awal atau komposisi yang mendominasi bahan, seperti pada kasus peleburan (*melting*) dan pelapisan (*coating*) [2].

Penelitian dan pencarian bahan struktur elemen bakar nuklir marak dilakukan oleh para peneliti BATAN dalam rangka kemandiriannya. Persyaratan awal material yang digunakan sebagai bahan struktur elemen bakar nuklir adalah harus mempunyai ketahanan korosi dan kekerasan tinggi [3]. Dilaporkan bahwa, Ismoyo dkk. [4] berhasil mensintesis paduan ZrNbMoGe sebagai kandidat bahan elemen bakar nuklir yang memiliki keunggulan sifat kekerasan cukup ekstrim, dengan menambahkan unsur Ge dalam paduannya. Penambahan unsur Ge hingga 1,0% berat dapat meningkatkan kekuatan mekanik paduan berbasis zirconium. Unsur Ge yang dipadukan dengan unsur zirconium bisa membentuk senyawa intermetalik dengan zirconium, yaitu senyawa  $Zr_3Ge$  yang mempunyai struktur heksagonal pejal (hcp) dan  $ZrGe_2$  yang mempunyai struktur ortorombik. Smithells melaporkan dalam Lamarsh [5] pada temperatur 1550°C  $ZrGe_2$  terdekomposisi peritektik menjadi  $Zr_2Ge$  dan Germanium cair atau senyawa antara  $ZrGe_2$  dan  $Zr_2Ge$  [5]. Sementara itu hasil penelitian lain [6], melaporkan bahwa penambahan unsur Mo antara 0,3 % sampai dengan 1,3 % berat ke dalam paduan berbasis zirconium dapat menghasilkan sifat mekanik yang tinggi. Unsur Mo yang dipadukan dengan unsur zirconium bisa memperhalus ukuran butir, membentuk senyawa intermetalik dengan zirconium ( $ZrMo_2$ ) dan menurunkan temperatur transformasi zirconium. Disamping itu, unsur Mo juga dapat meningkatkan ketahanan korosi paduan berbasis zirconium pada temperatur tinggi, karena Mo mampu memfasilitasi pembentukan lapisan oksida zirconium yang tebal, padat dan kuat di permukaan paduan [6]. Kondisi demikian merupakan karakteristik paduan tahan korosi. Sebagai pemenuhan persyaratan bahan struktur

maka perlu ditambahkan unsur germanium (Ge) guna meningkatkan sifat kekerasan terhadap daya tahan korosi dari paduan Zr-Mo.

Makalah ini dibatasi pada hasil pengamatan strukturmikro dan bentuk kristalin paduan yang bertujuan untuk menginformasikan data hasil sintesis yang telah dilakukan sebagai penentuan langkah proses lanjut dalam pembuatan prototipe bahan kelongsong dengan metode rol-las.

Karakterisasi ini berlatar-belakang untuk mengidentifikasi bahan paduan berbasis zirkonium baru. Masalah yang dianalisis dalam penelitian ini adalah ingin mengetahui strukturmikro, bentuk kristalin dan fasa presipitat paduan ZrNbMoGe hasil sintesis menggunakan tungku busur listrik (*arc melting furnace*) yang dilakukan di PTNBR-BATAN Bandung, apakah ada perbedaan yang signifikan antara zirkonium murni dengan paduan yang disintesis.

## 2. METODOLOGI

### 2.1. Preparasi

Pada penelitian ini paduan yang dibuat adalah paduan ZrNbMoGe. Unsur-unsur yang digunakan dalam penelitian ini dalam keadaan murni berbentuk kawat, *sponge* dan serpihan seperti diperlihatkan pada Gambar 1a. Bahan tersebut adalah Zirconium (Zr) *sponge*, serpihan Molybdenium (Mo), Niobium (Nb) *wire* yang dipotong-potong, dan serpihan Germanium (Ge) yang diperoleh dari pasaran. Bahan ditimbang dengan komposisi tertentu menggunakan *microbalance* di PTBIN-BATAN.

Proses peleburan dilakukan dengan menggunakan tungku pelelehan busur tunggal (*single arc melting furnace*) yang dilengkapi dengan gas pelindung argon *High Purity*. Tujuan pemakaian gas argon adalah untuk melindungi logam yang dilebur agar tidak teroksidasi. Krusibel yang digunakan untuk proses peleburan logam terbuat dari tembaga murni yang didinginkan dengan air sebagai media pendingin dengan bantuan. Pada Gambar 1b ditunjukkan tungku pelelehan busur tunggal yang sedang digunakan untuk melebur paduan logam zirconium. Tungku peleburan menggunakan generator dengan sumber tegangan 220 volt.. Proses peleburan dilakukan dengan parameter-parameter berikut: jumlah paduan yang dilebur 200 gr, elektroda yang dipakai adalah *Tungsten*, laju alir gas *argon* sebesar 5 liter/menit, arus listrik 150 *Ampere*,

dan tegangan terpasang 30 volt.

Hasil peleburan berupa ingot dengan diameter  $\pm 4$  cm dan tebal  $\pm 2$  cm. Seperti diperlihatkan pada Gambar 1c. Ingot paduan Zr-Mo-Nb-Ge dibuat dengan menggunakan tungku busur listrik tunggal (*single arc melting furnace*) di PTNBR-BATAN Bandung. Ingot kemudian dipoles halus agar permukaan sedikit rata dan dietsa dengan cara dicelupkan selama 60-90 detik dalam campuran (40%HF+60%H<sub>2</sub>O) dan (70%HNO<sub>3</sub>+30%H<sub>2</sub>O), dengan jumlah yang sama dan temperatur ruang, untuk dilakukan pengujian SEM Philips LEO-420i di Fakultas Teknik Universitas Indonesia Jurusan Metalurgi.

### 2.1.1. Metode

Tabel 1. Komposisi kimia specimen uji.

Spesimen	Komposisi Bahan (%w)			
	Zr	Nb	Mo	Ge
Z0	100	-	-	-
Zp	95,00	1,0	2,00	2,00
	95,95	2,02	1,01	1,02

Tata kerja yang dilakukan adalah sebagai berikut: penimbangan Zr, Mo, Nb dan Ge menggunakan neraca mikro sesuai Tabel 1 yang disajikan dalam %berat. Bahan dicuci dengan aseton dan dikeringkan pada suhu 70°C. Kemudian ditempatkan pada cawan (*crusible*) dan dimasukkan dalam tungku peleburan. Langkah peleburan di atas menggunakan tungku busur listrik dengan kondisi vakum yang memadai (10<sup>-4</sup> atm.) dan menambahkan gas argon hingga tekanan mendekati 1 atm. Dengan menekan pedal penambah arus, anoda dan katoda didekatkan agar tungku menyala dan membakar bahan dalam cawan hingga semua unsur mencair pada temperatur 1850°C. Peleburan ulang (*remelting*) ingot hasil langkah pertama sebanyak 4x dengan cara membalik-balik dengan alat *flipper* yang tersedia, hingga diperoleh ingot logam paduan ZrMoNbGe. Sebuah ingot paduan ZrNbMoGe diperoleh, dan satu spesimen murni zirconium *sponge* (100%), seperti terlihat pada Gambar 1c. Proses karakterisasi ingot logam paduan hasil langkah di atas dengan cara membandingkan data yang diperoleh dengan bahan zirconium asli.

### 2.1.2. Karakterisasi

Ingot paduan Zr-Mo-Nb-Ge kemudian dipoles halus agar permukaan sedikit rata, untuk dilakukan pengujian difraksi menggunakan

metoda difraksi sinar-X (SHIMADZU, XRD-X610) di PTBIN-BATAN. Pengambilan pola difraksi Zr murni dan paduan Zr-Nb-Mo-Ge dengan parameter pengukuran sebagai berikut: panjang gelombang Cu-K $\alpha$  (1,504 Å), jangkauan pengukuran dari  $2\theta=30^\circ$  hingga  $2\theta=75^\circ$ , langkah pencacahan  $\Delta 2\theta=0,05^\circ$ , *preset time* 2 detik dan *mode step counting*, agar dapat dilakukan pengolahan dengan *software Rietveld refinement*. Analisis struktur kristal paduan Zr-Mo-Nb-Ge dilakukan menggunakan program RIETAN, sebuah metode penghalusan struktur Rietveld yang dikembangkan oleh F.Izumi [15].

Spesimen ingot paduan Zr-Nb-Mo-Ge dan satu spesimen murni zirconium *sponge* (100%) diperlihatkan pada Gambar 1. Dalam analisis ini, diambil pola difraksi spesimen Zp dengan komposisi seperti tertera pada Tabel 1, untuk mengidentifikasi struktur kristal paduan Zr-Nb-Mo-Ge yang disintesa. Proses karakterisasi ingot logam paduan hasil peleburan seperti disebutkan di atas adalah dengan cara membandingkan data difraksi yang diperoleh dengan data difraksi dari zirconium asli.

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 3.1. Strukturmikro

Hasil uji strukturmikro pada sampel paduan 95% Zr, 2%Mo 1%Nb 2%Ge dengan SEM-EDS Phillips LEO 420i di Fakultas Teknik Jurusan Metalurgi Universitas Indonesia Depok ditunjukkan dalam Gambar 2. Hasil pengamatan permukaan menunjukkan bentuk dan ukuran butir yang relatif tidak mengalami perubahan karena tidak terjadi rekristalisasi dalam proses pengecoran dimana hasil cor didinginkan menuju udara luar tanpa terjadi pendinginan cepat, atau melalui penuaan secara alami (*natural ageing*).

Dalam gambar 2 diperlihatkan strukturmikro permukaan paduan ZrNbMoGe dengan kandungan 2 % berat Ge dengan pembesaran 2000 kali, terdapat empat daerah teramati yakni; matriks, batas butir (*grain boundary*), daerah abu-abu (*grey area*) dan titik hitam (*black spot*). Strukturmikro terbangun dari daerah hamparan luas (*huge coagulation*) dan jarum-jarum memanjang (*needles*) yang tersebar teratur dan merata di seluruh permukaan bahan. Bentuk matriks berupa lempengan memanjang dan teratur didominasi oleh fasa Zr dan Zr<sub>3</sub>Ge yang ditentukan dari perbandingan tinggi puncak spektrum EDS yang ditampilkan pada Gambar 3. Di batas butir ditemukan fasa Zr dan

Zr<sub>3</sub>Ge, sedang daerah abu-abu terdapat fasa Zr, Zr<sub>3</sub>Ge dan ZrMo<sub>2</sub>, dan di daerah *black spot* didominasi fasa Zr dan Zr<sub>3</sub>Ge. Kemungkinan fasa yang terbentuk, hasil perbandingan spektrum EDS disusun dalam Tabel 2 dan berdasarkan konfirmasi analisis struktur kristal paduan ini yang dilakukan Parikin dkk.[7].



(a)



(b)

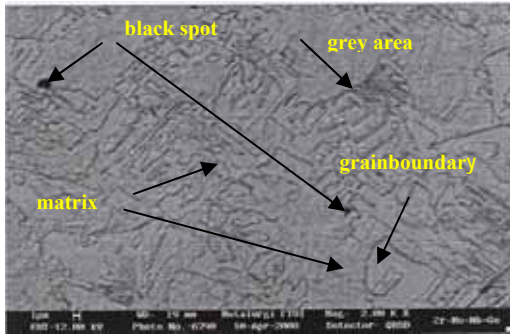


(c)

Gambar 1. a). Bahan baku (*raw materials*), b). *Single Arc Melting Furnace*, c). Hasil peleburan paduan ZrNbMoGe (*ingot*).

Pada daerah *black spot* terdapat impuritas (pengotor) berupa TiO<sub>2</sub>, sedang di daerah abu-abu ada ZrO dan GeO (cukup reaktif) mengkontaminasi permukaan bahan yang berasal dari proses preparasi. Kehadiran TiO<sub>2</sub> diduga berasal dari ketidakmurnian zirconium

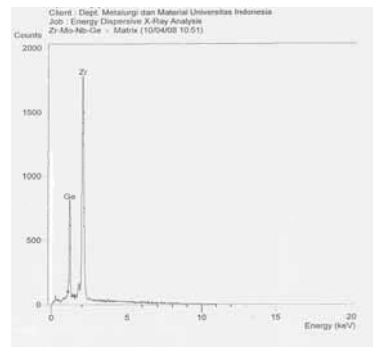
yang masih mengandung sebagian kecil Ti dimana saat pelelehan zirconium melepaskan Ti dan teroksidasi oleh lingkungan menjadi  $TiO_2$ . Sedangkan ZrO dan GeO merupakan lapisan anti korosi yang terbentuk dipermukaan bahan saat bersentuhan dengan lingkungan luar.



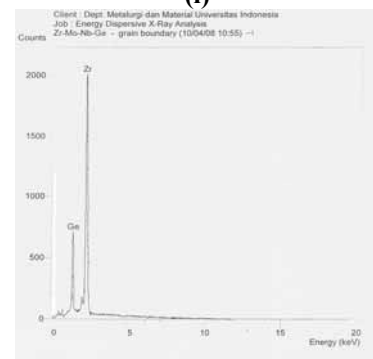
Gambar 2. Strukturmikro ZrNbMoGe dengan 2% berat Ge dengan pembesaran 2000 kali.

Pembentukan strukturmikro terlihat tidak homogen akibat kemampuan melarut padat (*solid solution*) tiap unsur berbeda. Kenyataan yang terlihat adalah Zr sebagai unsur dominan lebih cenderung melarut dengan dirinya sendiri, sedang unsur Ge terjebak diantara unsur Zr karena jejari atomnya hampir sama dan membentuk senyawa padat  $Zr_3Ge$  secara substitusi. Senyawa ini tersebar di lempengan besar mengikuti fasa dominan Zr sebagai induknya. Sedang sesuai dengan fungsi Mo yang dapat memperhalus butir, keberadaan unsur minor ini mampu menarik unsur dominan Zr untuk membentuk fasa presipitat  $ZrMo_2$  yang lebih pipih dan panjang. Akibatnya pembentukan batas butir (*grain boundary*) semakin banyak dan ini menyebabkan bahan semakin keras karena dapat menghambat pergerakan dislokasi dalam bahan.

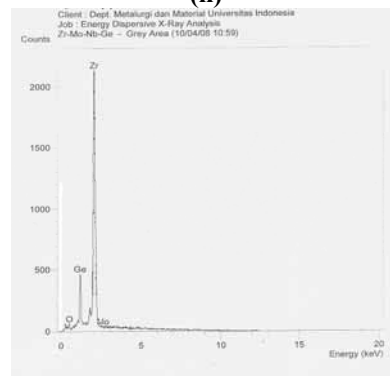
Pada Tabel 3 disusun nilai kekerasan bahan yang diuji dengan metode Vickers (VHN), berbeban 200 gram dan waktu penjejakan per titik ukur 15 detik untuk sampel Zr *sponge* dan sampel paduan 95% Zr, 2%Mo 1%Nb 2%Ge pada posisi didalam dan pada batas butir.



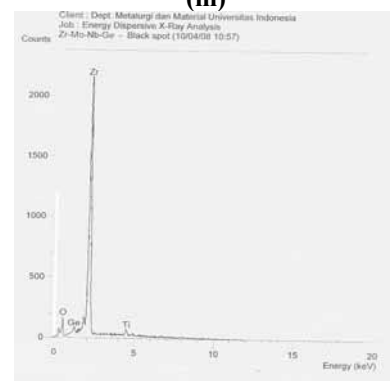
(i)



(ii)



(iii)



(iv)

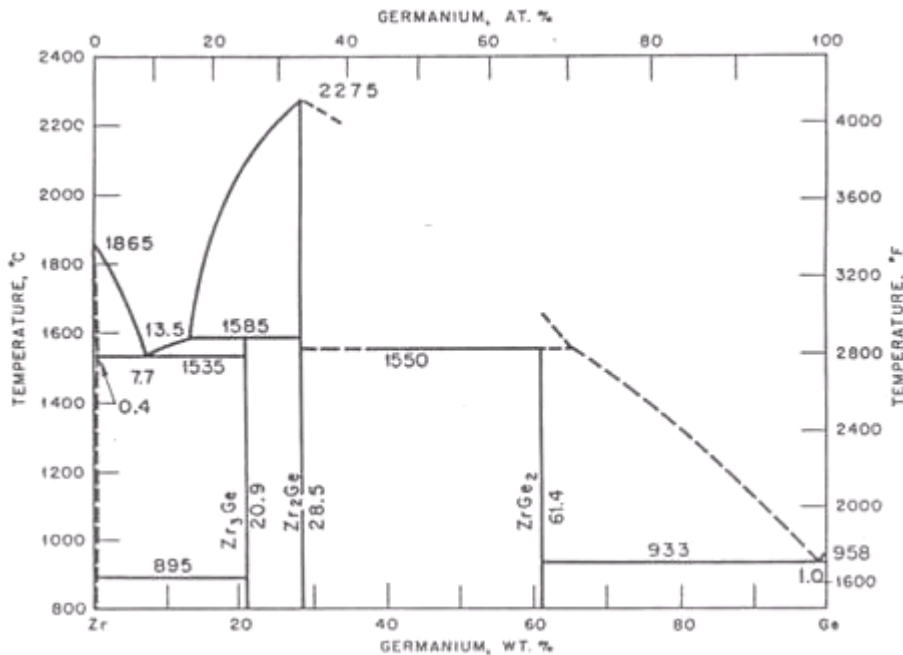
Gambar 3. Spektrum EDS paduan ZrNbMoGe di posisi: (i) *matrix*, (ii) *grainboundary*, (iii) *grey area* dan (iv) *black spot*.

**Tabel 2. Persentase atomik yang terdeteksi dalam EDS.**

Posisi Pengamatan	Persentase Atomik	Probability
Matrix	38% Zr, 62% Ge	Zr, Zr <sub>3</sub> Ge
Grain Boundary	25% Zr, 75% Ge	Zr, Zr <sub>3</sub> Ge
Grey Area	65% Zr, 21% Ge, 2% Mo, 12% O	Zr, Zr <sub>3</sub> Ge, ZrMo <sub>2</sub> , ZrO, GeO
Black Spots	51% Zr, 2% Ge, 10% Ti, 37% O	Zr, Zr <sub>3</sub> Ge, TiO <sub>2</sub>

**Tabel 3. Hasil pengujian kekerasan**

Sampel	Penjejakan	VHN	Rata-rata	Keterangan
Zr-murni (sponge)	1	87,78	92,31	Beban penjejakan = 200 gr Waktu penjejakan = 15 detik
	2	85,14		
	3	96,48		
	4	89,15		
95% Zr 2%Mo 1%Nb 2%Ge Dalam butir	1	351,1	316,30	Beban penjejakan = 200 gr Waktu penjejakan = 15 detik
	2	302,8		
	3	308,5		
	4	302,8		
95% Zr 2%Mo 1%Nb 2%Ge Batas butir	1	270,9	273,23	Beban penjejakan = 200 gr Waktu penjejakan = 15 detik
	2	273,9		
	3	270,0		
	4	278,1		



**Gambar 4. Diagram fasa Zr-Ge**

Dari hasil pengujian diperoleh peningkatan kekerasan paduan zirkaloi cukup signifikan, baik pada daerah dalam butir (316,30 VHN) maupun di batas butirnya (273,23 VHN), dari

bahan zirkonium murni (92,31 VHN). Dengan tidak berubahnya struktur mikro, bisa dijelaskan peningkatan kekerasan terjadi akibat adanya presipitasi pada batas butir yang menghambat

pergerakan dislokasi. Berdasarkan diagram fasa, presipitat yang memberikan kekerasan tinggi terjadi akibat penambahan unsur Ge dan Mo yang membentuk presipitat Zr-Ge dan Zr-Mo yang diteliti dengan SEM-EDS.

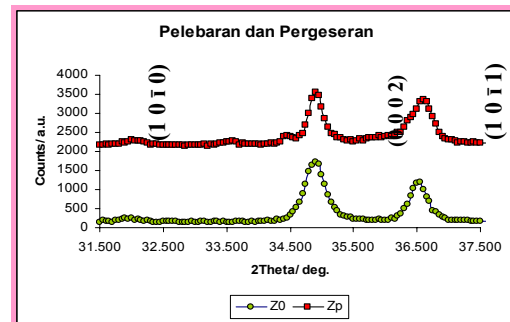
Teori diagram fasa Zr-Ge [4] seperti pada Gambar 4, menjelaskan bahwa; sintesa paduan zirkonium dengan kandungan Ge di bawah sekitar 20,9% berat, presipitasi yang terjadi antara temperatur 895°C hingga 1535°C adalah fasa  $Zr_3Ge$  (10% berat) dan  $Zr_2Ge$  (7% berat) yang mempunyai struktur ortorombik. Terlihat dalam diagram fasa Zr-Ge untuk komposisi Zr 95% berat dan Ge 2% berat, presipitasi yang terbentuk didominasi oleh fasa  $Zr_3Ge$ , dan fasa presipitat lain belum terbentuk. Kehadiran unsur Mo dalam paduan sebesar 2% berat, memberi kontribusi pembentukan fasa presipitat  $ZrMo_2$  yang berstruktur kubus pusat badan. Hal ini sesuai dengan hasil analisis struktur kristal paduan zirkonium yang telah dilaporkan oleh Parikin dkk. [7] dengan menggunakan metode penghalusan Rietveld (*Rietveld refinement*).

### 3.2. Struktur Kristal

Pada Gambar 5 diperlihatkan data baku difraktogram untuk spesimen Z0 dan Zp. Tampak bahwa ada pergeseran dan pelebaran puncak-puncak difraksi. Tabel 4 menampilkan besar angka pelebaran (FWHM) dan pergeseran puncak ( $\Delta\theta$ ). Angka tersebut menunjukkan bahwa terjadi peregangan kisi kristal dengan medan regangan sangat kuat. Pengamatan tegangan internal dalam bahan dapat ditelusuri dari fenomena tegangan internal kisi dalam suatu kristal. Tegangan ini berbanding langsung dengan regangan elastik kisi yang terjadi di dalam kristal yang menyusun bahan. Regangan kisi diformulasikan sebagai  $\varepsilon = (d-d_0)/d_0 = \Delta d/d_0 = -\cot \theta \Delta\theta$  [8,9]. Dari pengukuran perubahan sudut hamburan  $\Delta\theta = -2 \varepsilon \tan \theta$ , regangan  $\varepsilon$  dapat diprediksi. Pada cuplikan yang berukuran besar, regangan  $\varepsilon$  merupakan harga rata-rata dari regangan yang terjadi didalam bahan untuk bidang (*hkl*) tertentu. Fenomena ini lebih lanjut dipaparkan dalam makalah tentang pembahasan tegangan sisa bahan paduan ZrNbMoGe ini.

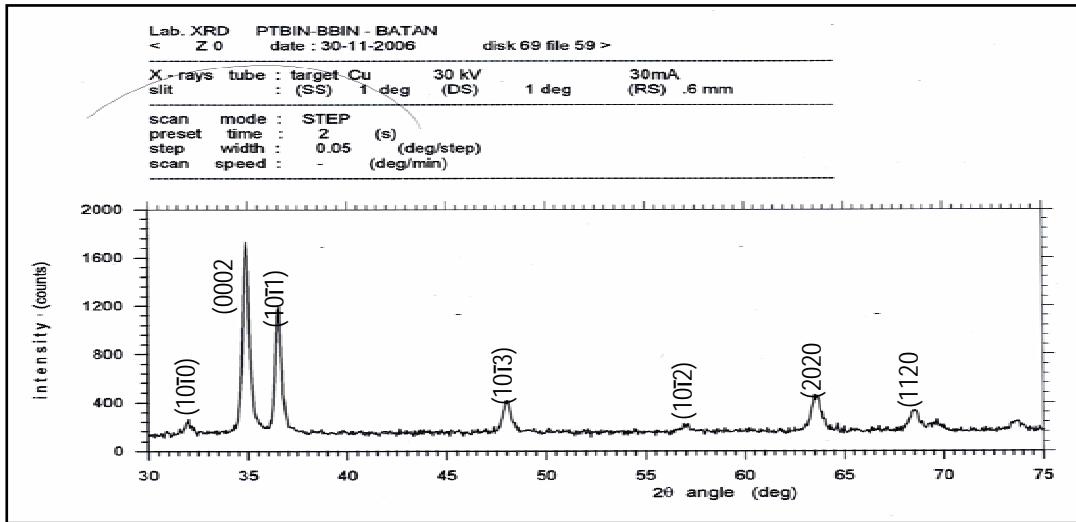
Difraktogram sinar-X dari zirkonium murni (Z0) memperlihatkan bahwa struktur kristal adalah hexagonal (hcp) dengan parameter kisi  $a=3,23\text{\AA}$ ,  $b=3,23\text{\AA}$  dan  $c=5,14\text{\AA}$ ,

seperti terlihat pada Gambar 6. Tujuh buah bidang refleksi pertama muncul berturut-turut dari sudut  $2\theta$  rendah adalah  $(10\bar{1}0)$ ,  $(0002)$ ,  $(10\bar{1}1)$ ,  $(10\bar{1}3)$ ,  $(10\bar{1}2)$ ,  $(2020)$  dan  $(1120)$ . Dua puncak tertinggi zirkonium berturut-turut adalah bidang  $(0002)$  dan  $(10\bar{1}1)$  pada sudut  $2\theta=34,90^\circ$  dan  $2\theta=36,55^\circ$ , sedang puncak pertama terlihat pada sudut  $2\theta=32,00^\circ$  merupakan bidang hamburan  $(10\bar{1}0)$ .



**Gambar 5. Difraktogram specimen ZrNbMoGe untuk pergeseran dan pelebaran bidang (0002) dan (1011). Puncak baru pada pola Zp disekitar  $2\theta=33,5^\circ$  dan  $2\theta=34,3^\circ$ .**

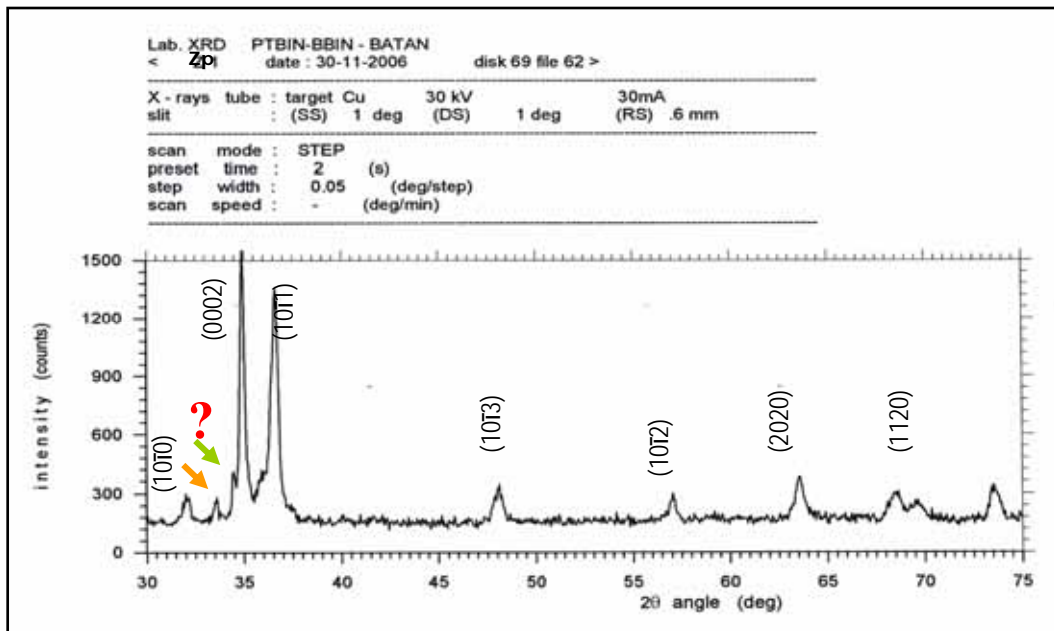
Difraktogram paduan baru Zr-Mo-Nb-Ge dengan kandungan 1% unsur Ge (Zp) memperlihatkan pola difraksi seperti Gambar 7. Setelah dibandingkan dengan pola difraksi pada Gambar 1, terdapat dua puncak asing di sekitar sudut  $2\theta= 33,50^\circ$  dan  $2\theta= 34,30^\circ$ . Kedua puncak ini kemudian dihitung dengan rumus Bragg[10]:  $\lambda= 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$ , dimana  $\lambda$  adalah panjang gelombang sinar-X karakteristik yang digunakan ( $1,5405 \text{\AA}$ ) memberikan harga  $d_{hkl}=2,67 \text{\AA}$  dan  $2,59 \text{\AA}$ , yang merupakan milik fasa paduan  $ZrMo_2$  dan  $Zr_3Ge$ . Dua fasa ini masing-masing berstruktur kubik pusat badan (bcc) dengan parameter kisi  $a=7,59\text{\AA}$ , dan tetragonal (bct) dengan parameter kisi  $a=11,07\text{\AA}$  dan  $c=5,47\text{\AA}$ . Fasa-fasa ini merupakan fasa presipitat yang memberikan kontribusi pada sifat kekerasan bahan paduan zirkonium baru yang disintesa, seperti telah dilaporkan oleh A.H. Ismoyo dkk.[4]. Dibuktikan pula dalam diagram fasa Zr-Ge[11] untuk komposisi Zr 98% berat dan Ge 2% berat, presipitasi yang terbentuk didominasi oleh fasa  $Zr_3Ge$ , dan fasa presipitat lain belum terbentuk.



Gambar 6. Difraktogram zirkonium murni (Z0).

Tabel 4. Pergeseran dan pelebaran puncak difraksi bidang (101) specimen dan regangan kisi,  $\epsilon$ .

Spesimen	Pergeseran		Regangan Kisi,	Pelebaran	
	$2\theta(\text{deg.})$	$\Delta 2\theta(\text{deg.})$	$\epsilon(\%)$	FWHM	$\Delta \text{FWHM}$
Z0	32,00	0,00	0	0,23	0,03
Zp	32,15	0,15	-0,26	0,20	0,02



Gambar 7. Difraktogram paduan  $\text{ZrNbMoGe}$  (Zp), dengan kandungan 2,02 %Nb, 1,01% Mo, dan 1,02% Ge.



Kehadiran unsur Mo dalam paduan sebesar 1% berat, memberi kontribusi pembentukan fasa presipitat  $ZrMo_2$  yang berstruktur kubus pusat badan dengan parameter kisi  $a=7,5875 \text{ \AA}$ . Fasa  $ZrMo_2$  berada pada sudut  $2\theta=33,50^\circ$  merupakan bidang refleksi (220) dan fasa  $Zr_3Ge$  berada pada sudut  $2\theta=34,30^\circ$  merupakan bidang refleksi (102), seperti terlihat pada Gambar 7.

Tabel kristalografi hasil *running* alat memperlihatkan bahwa struktur kristal zirconium murni adalah hcp dengan parameter kisi  $a=3,23\text{\AA}$ ,  $b=3,23\text{\AA}$  dan  $c=5,14\text{\AA}$ . Paduan baru Zr-Mo-Nb-Ge berstruktur campuran antara hcp, tetragonal dan kubik. Struktur hcp merupakan struktur Zr yang mendominasi matrik dari paduan ini dan sebagian tetragonal milik kristal baru ( $Zr_3Ge$ ), sedang kubik adalah struktur kristal baru minor yang menjadi presipitat ( $ZrMo_2$ ). Puncak baru di sekitar sudut  $2\theta=33,50^\circ$  dan  $2\theta=34,30^\circ$  teridentifikasi baik sebagai puncak presipitat [6]  $ZrMo_2$  bidang (220) dan  $Zr_3Ge$  bidang (102).

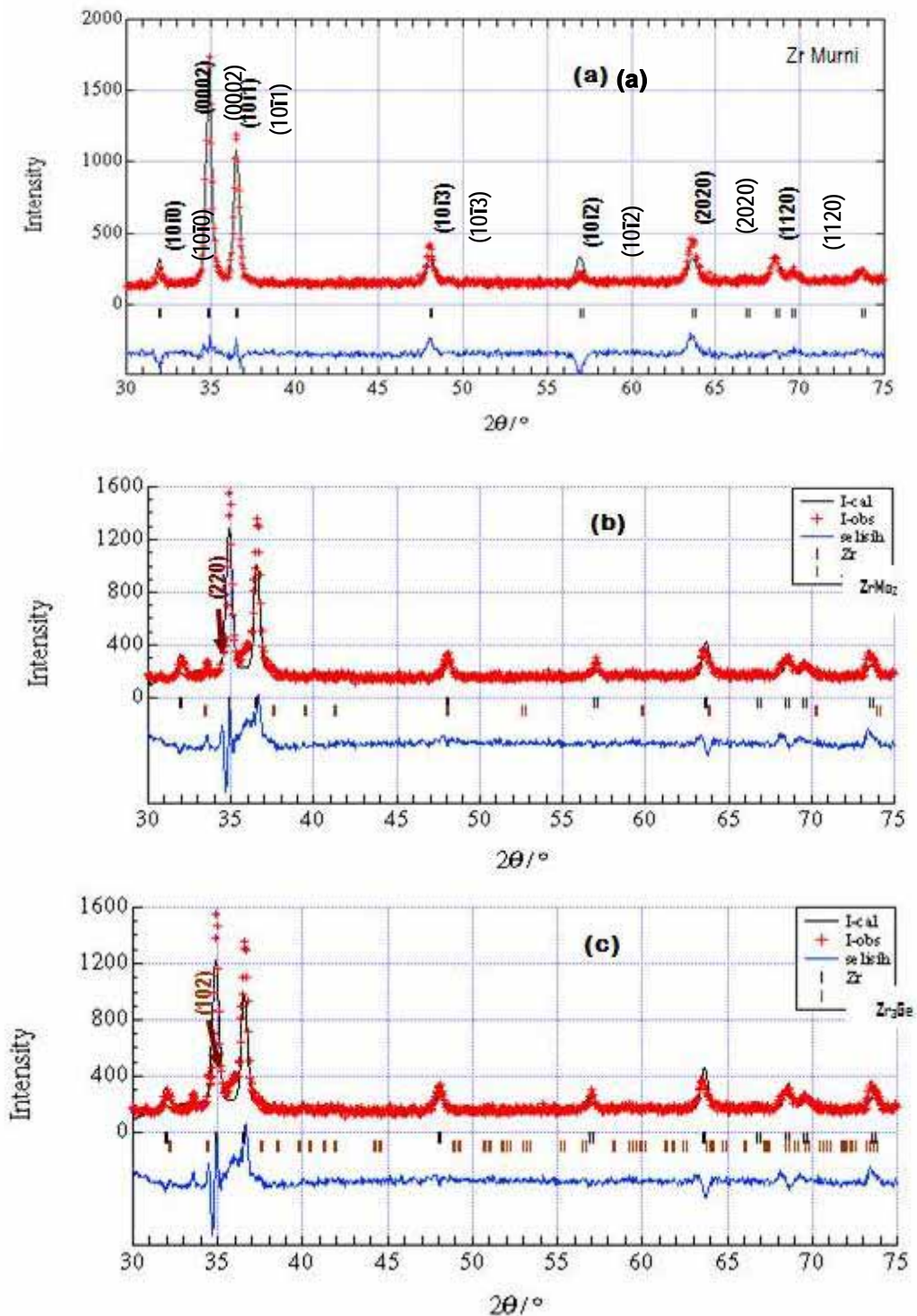
Analisis struktur dilakukan dengan sistem analisa struktur umum (RIETAN), sebuah program penghalusan struktur Rietveld yang dikembangkan oleh FUJIO IZUMI[15], yang mampu menangani data difraksi serbuk yang diperoleh dengan sinar-X dan neutron. Dalam Gambar 8(a), (b) dan (c) ditampilkan pola data scan difraksi sinar-X baku untuk cuplikan Z0 dan Zp. Dalam gambar ada tanda *line broadening*; garis dibawah kedua pola (baku dan model) mengindikasikan posisi fasa zirconium hcp, sementara garis diatas pola reduksi merupakan posisi fasa presipitat ( $ZrMo_2$  dan  $Zr_3Ge$ ). Gambar 8(a) merupakan

difraktogram penghalusan bahan zirconium murni (Z0), sedang Gambar 8(b) dan 8(c) adalah difraktogram bahan paduan ZrNbMoGe (Zp) dengan analisis dua fasa. Dapat ditunjukkan dengan jelas dari refleksi bidang (0002) dan (10 $\bar{1}$ 1), fasa hcp menurun saat persen Ge bertambah. Oleh karena tidak ada bukti fasa presipitat dalam pola difraksi zirconium (Z0), cuplikan dapat diasumsikan sebagai total hexagonal close packed (hcp). Penghalusan dilakukan menggunakan model dua-fasa yang terdiri dari fasa zirconium (hcp) dengan grup ruang  $P6_3/mmc$  (I-194) [10] dan fasa presipitat ( $ZrMo_2$  dan  $Zr_3Ge$ ) merupakan kubus pusat ruang (bcc) dengan grup ruang  $Im3m$  (I-229) dan tetragonal (bct) dengan grup ruang  $P4_2/n$  (I-86) [10]. Tabel 5 memberikan parameter struktur kristal yang digunakan dalam proses penghalusan.

Studi ini mengasumsikan bahwa pembentukan presipitat dengan fasa  $ZrMo_2$  ditandai dengan muncul puncak pada posisi  $2\theta=33,5^\circ$  yang teridentifikasi sebagai bidang (220), meskipun untuk kondisi bahan isotropik (serbuk), data JCPDS memperlihatkan  $ZrMo_2$  memiliki puncak tertinggi pada bidang (311) dengan sudut refleksi  $2\theta=39,49^\circ$ (intensitas relatif 100%), sedang bidang (220) hanya memiliki intensitas relatif 20%. Hal ini bolehjadi berbeda oleh akibat faktor bahan *bulk* (anisotropik), koreksi alat dan faktor pembuatan (*manufacturing*) dan *extinction* yang dapat mempengaruhi efek orientasi bahan (*preferred orientation / texturing*) berubah, dimana bidang (311) tidak lagi dominan dalam orientasi refleksi.

Tabel 5. Parameter awal penghalusan struktur paduan ZrNbMoGe.

Data Kristalografi	Zirkonium	Presipitat	
Formula	Zr	$ZrMo_2$	$Zr_3Ge$
Group Ruang	$P6_3/mmc$ (I-194)	$Im3m$ (I-229)	$P4_2/n$ (I-86)
Parameter Kisi: $a(\text{\AA})$	3.232	7.588	11.073
$b(\text{\AA})$	3.232	7.588	11.073
$c(\text{\AA})$	5.147	7.588	5.474
$\alpha, \beta, \gamma$ (deg.)	90,90,120	90,90,90	90,90,90
Volume sel ( $\text{\AA}^3$ )	53,765	436,814	671,174
Jumlah atom/sel satuan, Z	2	2	2
Posisi atom x, y, z	Zr $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$	Zr 0 0 0	Zr 0 0.106 0.250
		Mo $\frac{5}{8}$ $\frac{5}{8}$ $\frac{5}{8}$	Ge 0 0.445 0.250



**Gambar 8.** Pola difraksi sinar-X dan penghalusan dari cuplikan Z0 dan Zp.  
(a). Zr murni (Z0), (b). Zp(ZrNbMoGe) dengan fasa ZrMo<sub>2</sub> dan (c). Zp(ZrNbMoGe) dengan fasa Zr<sub>3</sub>Ge.

Profil bentuk puncak setiap fasa dimodelkan secara terpisah menggunakan sebuah fungsi pseudo-Voight [15] (kombinasi linier fungsi Gaussian dan Lorentzian).

Pencakupan angular data eksperimen yang cukup memadai membolehkan parameter struktur setiap fasa dihaluskan. Ini meliputi parameter kisi, parameter termal isotropis,

simpangan titik nol, parameter anisotropis (*preferred orientation*), dan parameter profile. Penghalusan model dua fasa ini cukup memuaskan untuk setiap cuplikan, dengan  $R_{wp}$  bervariasi antara 10% hingga 15%; seperti ditunjukkan pada Tabel 6. Penghalusan parameter kisi dan profil puncak untuk kedua fasa zirkonium dan presipitat bervariasi sedikit dari cuplikan ke cuplikan. Parameter termal berharga positif diperoleh dari penghalusan. Gambar 8 memperlihatkan pola struktur terhaluskan dengan tampilan reduksi yang mengindikasikan profil (model) sangat cocok dengan data eksperimen bagi keempat cuplikan tersebut.

#### 4. KESIMPULAN

Dari hasil studi di atas dapat disimpulkan bahwa strukturmikro paduan ZrNbMoGe terbangun dari lempeng besar (*huge coagulation*) dan jarum memanjang (*needles*). Teramati empat daerah yaitu; matriks, batas butir (*grain boundary*), daerah abu-abu (*grey area*) dan titik hitam (*black spot*). Matrik berupa lempengan memanjang didominasi oleh fasa Zr dan  $Zr_3Ge$ , di batas butir ditemukan fasa Zr dan  $Zr_3Ge$ , sedang di daerah abu-abu terdapat fasa Zr,  $Zr_3Ge$  dan  $ZrMo_2$ , dan di daerah *black spot* didominasi fasa Zr dan  $Zr_3Ge$ . Peningkatan kekerasan paduan zirkaloi cukup signifikan; pada daerah dalam butir nilai kekerasan sebesar 316,30 VHN, di batas butir sebesar 273,23 VHN, sedang bahan zirkonium murni sebesar 92,31 VHN. Peningkatan kekerasan ini terjadi akibat adanya presipitasi ( $Zr_3Ge$  dan  $ZrMo_2$ ) pada bahan yang mampu menghambat pergerakan dislokasi.

Hasil analisis sinar-X memperlihatkan bahwa struktur kristal zirkonium murni adalah

hcp dengan parameter kisi  $a=3,23\text{\AA}$ ,  $b=3,23\text{\AA}$  dan  $c=5,14\text{\AA}$ . Paduan baru ZrNbMoGe berstruktur campuran hcp, tetragonal dan kubik, yang terdiri dari struktur Zr,  $ZrMo_2$  dan  $Zr_3Ge$ . Puncak baru di sekitar sudut  $2\theta=33,6^\circ$  dan  $2\theta=34,3^\circ$  adalah fasa presipitat  $ZrMo_2$  dan  $Zr_3Ge$ . Presipitat  $ZrMo_2$  berstruktur kubus pusat badan (bcc) dengan parameter kisi  $a=7,59\text{\AA}$  dan presipitat  $Zr_3Ge$  berstruktur tetragonal (bct) dengan parameter kisi  $a=11,07\text{\AA}$ ,  $b=11,07\text{\AA}$  dan  $c=5,47\text{\AA}$ . Proses identifikasi presipitat  $ZrMo_2$  dan  $Zr_3Ge$  ini perlu penelitian lebih lanjut dan masih dalam diskusi yang cukup serius.

#### 5. UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis berterima kasih pada Bapak Ir. Iman Kuntoro, APU dan Dr. Rer. Nat. Evvy Kartini atas saran/diskusinya, Ir. Djoko Hadi Priyanto, M. Eng., Drs. Bambang Sugeng M. T., Imam Wahyono, SSI., Supandi S., M. Sc., Bapak Dr. Bambang Suharno, Sdr. Zaenal dan Sdr. Yuda. di FT-UI Jurusan Metalurgi, yang telah ikut membantu dalam penelitian ini.

#### 6. DAFTAR PUSTAKA

1. **MICROSCOPY AND ANALYSIS MAGAZINE**, Asia Pacific Edition, Microscopy & Analysis, John Wiley & Sons, Ltd., The Atrium Southern Gate Chichester West Sussex PO 19 8SQ, England, 7 January 1999.
2. **MORI, T., and TANAKA, K.** (1973), *Average Stress in Matrix and Average Energy of Materials with Misfitting Inclusions*, Acta Metallography, 21, pp. 571-574.

Tabel 6. Parameter hasil penghalusan struktur paduan ZrNbMoGe.

Spesimen	Komposisi Ge (%berat)	$R_{wp}$ (%)	Parameter Kisi ( $\text{\AA}$ )		
			Zr	$ZrMo_2$	$Zr_3Ge$
Z0	0,00	10,01	a=3.233(1) b=3.233(1) c=5.146(5)	-	-
Zp- $ZrMo_2$	1,02	15,07	a=3.232(3) b=3.232(3) c=5.147(2)	a= 7.587(8)	-
Zp- $Zr_3Ge$	1,02	15,95	a=3.231(6) b=3.231(6) c=5.145(9)	-	a = 11.072(5) b = 11.072(5) c = 5.473(6)

3. **PARFENOV, B.G.**, *Corrosion of Zirconium and Zirconium Alloys*, IPST Press, pp. 7-34 Jerusalem, 1969.
4. **ISMOYO,A.H., PARIKIN dan BANDRIYANA,B.**, *Sintesis Paduan Zr-Nb-Mo-Ge Dengan Variasi Unsur Ge*, Unpublished paper, PTBIN-BATAN, 2008.
5. **LAMARSH, J.R.**, *Introduction To Nuclear Engineering*, Addison –Wesley Publ. Co., pp. 644-647, New York, 1983.
6. **GROS, J.P., and J.F. WADIER**, *Precipitate Growth Kinetics in Zircaloy-4*, J. of Nuclear Materials Vol. 172, pp. 85-95, North-Holland, 1990.
7. **PARIKIN, ISMOYO,A.H. dan BANDRIYANA,B.**, *Analisis Struktur Kristal Paduan Zr-Nb-Mo-Ge*, Unpublished paper, PTBIN-BATAN, 2008.
8. **CULLITY,B.D.**, *Introductions to X-ray Diffraction*, 3<sup>th</sup> ed. John Willey & Sons, New York, 1995.
9. **ALLEN A.J., HUTCHINGS M.T., WINDSOR C.G.**, “*Neutron Diffraction Methodes for Residual Stress Fields*”, *Advances in Physics*, **34**, No.4, pp. 445-473, 1985.
10. **VILLARS,P. and CALVERT,L.D.**, *Pearson’s Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, 2<sup>nd</sup> edition, Vol.3 & 4, pp. 3824-6 and pp. 4471-2, ASM International,USA,1991.
11. **BANDRYANA,B. dkk.**,*Pembuatan dan Karakterisasi Prototipe Kelongsong Bahan Bakar Nuklir Paduan Zr-Nb-Mo-Ge dengan Metode Rol-Las*, Proposal Riset insentif, BATAN, Serpong, 2008.
12. **MAAS, H.J., BASTIN, G.F.,VAN LOO, F.J.J., and METSELAAR, R.**, *On the Texture in Diffusion-Grown Layers of silicides and Germanides with the FeB Structure MeX (Me= Ti, Zr; X= Si,Ge) or The ZrSi<sub>2</sub> Structure (ZrSi<sub>2</sub>, HfSi<sub>2</sub>, ZrGe<sub>2</sub>)*, *J.Appl. Cryst.* (1984) **17**, 103-110.
13. **LAMARSH, J.R.**, *Introduction To Nuclear Engineering*, Addison –Wesley Publ. Co., pp. 644-647, New York, 1983.
14. **YOUNG,R.A.**, *The Rietveld Method*, IUCr Book Series 5, International union of Crystallography, Oxford University Press., UK,1997.
15. **IZUMI, F.**, *Rietveld Analysis System RIETAN, A Software Package for the Pietan Analysis and Simulation of X-ray and Neutron Diffraction Patterns*, *Rigaku J.6*, No.1,10, Japan,1989.