

KARAKTERISASI PANAS JENIS ZIRCALOY-4 SN RENDAH (ELS) DENGAN VARIABEL KONSENTRASI Fe

Andi Chaidir, Sugondo, Aslina Br. Ginting
Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir – BATAN, Serpong

ABSTRAK

KARAKTERISASI PANAS JENIS ZIRCALOY-4 Sn RENDAH (ELS) DENGAN VARIABEL KONSENTRASI Fe. Telah disintesis Zircaloy-4 Sn rendah (ELS) dengan konsentrasi Fe sebagai variabel. Selanjutnya dilakukan karakterisasi panas jenis dengan Analisis Termal Diferensial (*Differential Thermal Analysis/DTA*) antara temperatur 35 °C (308 K) – 437 °C (710 K). Variasi konsentrasi Fe dalam Zircaloy-4 Sn rendah (ELS) adalah 0,5; 0,75 dan 1,0% Fe. Panas jenis Zircaloy-4 Sn rendah (ELS) pada variasi Fe dan interval temperatur tersebut berturut-turut adalah 2,33; 3,56; dan 3,82 kal/mol K. Panas jenis rerata ELS mengikuti teori panas jenis campuran yaitu naik dengan naiknya kadar Fe. Berdasarkan data tersebut diinterpretasikan bahwa Zircaloy-4 Sn rendah lebih tahan korosi jika dibandingkan dengan Zircaloy-2.

KATA KUNCI Zircaloy-4 Sn rendah (ELS), Analisis Termal Diferensial (DTA), Panas jenis.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION OF SPECIFIC HEAT ON ZIRCALOY-4 LOW Sn (ELS) WITH Fe CONCENTRATION AS VARIABLE. Zircaloy-4 low Sn (ELS) with Fe concentration as the variable has been synthesized. The characterization of the specific heat was performed using Differential Thermal Analysis (DTA) at temperatures between 35 °C (308 K) – 437 °C (710 K). The variations of Fe concentration in Zircaloy-4 low Sn (ELS) are 0.5%, 0.75% and 1.0% Fe. The specific heat of Zircaloy-4 low Sn (ELS) with variation of Fe concentration at the given temperature interval are 2.33, 3.56 and 3.82 cal/mol K consecutively. The average specific heat of the ELS follows the theory of the specific heat of a mixture in which it increases with Fe content. Based on the specific heat data, it can be interpreted that Zircaloy-4 low Sn has better corrosion resistance than Zircaloy-2.

FREE TERMS: Zircaloy-4 low Sn (ELS), Differential Thermal Analysis (DTA), Specific heat

I. PENDAHULUAN

Paduan zirkonium (zirkaloi) yang paling utama digunakan dalam industri nuklir diantaranya Zircaloy-4 untuk PWR dan Zircaloy-2 untuk BWR. Dalam reaktor nuklir, zirkaloi diperlukan sebagai pelindung bahan bakar dari pendingin, pengungkung gas hasil fisi, pemindah panas (dari bahan bakar ke pendingin) dan bahan struktur. Dengan demikian maka zirkaloi harus mempunyai sifat mekanik yang baik, ketahanan korosi pada temperatur tinggi dan serapan neutron rendah. Sebagai contoh, Zircaloy-2 digunakan untuk reaktor air mendidih (BWR) dan Zircaloy-4 untuk reaktor air bertekanan (PWR) dengan temperatur kelongsong masing-masing 349 °C untuk PWR dan 390 °C untuk BWR^[1].

Untuk meningkatkan efisiensi daya reaktor maka daya kumulatif harus ditingkatkan tetapi yang menjadi masalah adalah bahwa bahan kelongsong Zircaloy-2 dan Zircaloy-4 tidak tahan korosi pada kondisi ini^[2]. Bahan kelongsong lain yang tahan korosi ialah Zirlo (Zr–1,0% Nb–1,0%Sn)^[2]. Penambahan pepadu Fe dengan konsentrasi antara 0,2 – 1,0% pada paduan Zr-1,0%Sn dapat menurunkan laju korosi^[3], dan gejala yang sama berlaku pada paduan Zr-1,0% Nb.

Untuk meningkatkan unjuk kerja elemen bakar PWR untuk mencapai derajat bakar 60–65 GWd/t, dikembangkan zirkaloi baru dengan menurunkan kadar Sn pada Zircaloy-4 dan menambah konsentrasi pepadu Fe, *Extra Low Sn* (ELS). Zircaloy-4 standar mempunyai komposisi utama Zr–(1,20–1,70)%Sn–(0,12–0,18)%Fe–(0,05–0,15)%Cr–(maks.0,007)%Ni. Zircaloy-4 Sn rendah (ELS) yang akan diteliti mempunyai komposisi utama Zr–(0,50–0,85)%Sn–(0,5;0,75;1,0)%Fe–(0,025–0,075)%Cr–(maks.0,0035)%Ni^[4]. Dibandingkan sifat ketahanan korosi diantara paduan zirkonium maka penurunan kadar Sn menunjukkan peningkatan ketahanan korosi^[5].

Proses korosi terjadi jika ada energi aktivasi. Untuk memprediksi reaksi korosi diperlukan panas jenis. Energi aktivasi pre-transisi oksidasi pada Zircaloy-4 diperlukan energi aktivasi sebesar $Q/R = 15,660 \text{ K}^{-1}$ dan energi aktivasi untuk post-transisi $Q/R = 14,080 \text{ K}^{-1[6]}$, dimana Q adalah energi aktivasi dan R adalah konstanta gas. Energi aktivasi berbanding lurus dengan panas jenis. Energi aktivasi ini mengindikasikan jika panas spesifik zirkaloi bertambah besar maka paduan akan mudah terkorosi.

Berkaitan dengan pemahaman proses korosi tersebut maka dilakukan penelitian dengan tujuan menganalisa pengaruh pepadu Fe terhadap panas jenis hasil sintesis paduan Zircaloy-4 Sn rendah (ELS) variasi Fe – (0,5;0,75;1,0)%.

II. TEORI

2.1. Panas Jenis (Cp)

Satuan panas Q adalah perubahan panas yang dihasilkan suatu badan selama proses tertentu. Satuan kilokalori (kcal) adalah panas yang diperlukan untuk menaikkan temperatur air dari 14,5 °C menjadi 15,5 °C, sedangkan satu kalori (kal) sama dengan 10⁻³. Dalam teknik sering dijumpai satuan *British thermal unit* (Btu) yaitu panas untuk menaikkan temperatur air dari 63 °F menjadi 64 °F, dimana 1 kcal = 1000 kal = 3,968 Btu. Dalam proses kimia atau fisika dijumpai satuan Joule (J) atau kalori (kal) dimana 1 J = 0,2389 kal.

Setiap senyawa mempunyai perbedaan jumlah panas yang digunakan untuk menaikkan temperatur dalam jumlah massa tertentu. Rasio jumlah energi panas ΔQ yang diberikan pada suatu badan untuk menaikkan temperatur ΔT disebut kapasitas panas (C) yang formulasinya adalah sebagai berikut^[7].

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

Kapasitas panas tersebut tidak bermakna sama sekali kecuali jumlah panas yang diserap oleh suatu badan sama dengan jumlah panas yang diperlukan untuk menaikkan temperatur sebesar satu derajat. Untuk lebih berarti, kapasitas panas tersebut dikorelasikan dengan massa yaitu kapasitas panas per satuan massa, yang disebut panas jenis (*specific heat capacity*), yaitu jumlah panas untuk menaikkan temperatur satu derajat dari suatu bahan sebanyak satu satuan massa (g) yang formulasinya untuk tekanan tetap adalah sebagai berikut.

$$C_p = \frac{C}{g} \quad (2)$$

2.2. Entalpi (H)

Hukum termodinamika pertama menyatakan bahwa energi suatu proses adalah tetap. Perubahan energi suatu sistem ditulis sebagai berikut.

$$dE = dq + dw \quad (3)$$

dimana E = energi
q = panas
w = kerja.

Kerja dalam proses kimia adalah proses melawan tekanan luar sehingga kerja dapat ditulis sebagai berikut.

$$w = -PdV \quad (4)$$

dimana P = tekanan
V = volume.

Tabel 1. Panas jenis dan entalpi zirkonium murni pada temperatur antara 14 – 300 K^[7]

Temperatur (K)	Panas jenis, Cp (kal/mol K)	Entalpi, ΔH (kal/mol)	Entropi, ΔS (kal/mol K)
14	0,090	0,31	0,022
25	0,489	3,16	0,126
50	2,212	36,0	0,720
75	3,609	110,2	1,469
100	4,460	211,7	2,117
125	4,986	330,5	2,664
150	5,299	459,3	3,062
175	5,525	594,8	3,399
200	5,691	735,1	3,675
225	5,824	879,1	3,907
250	4,918	1025,6	4,103
275	5,981	1174,5	4,271
298	6,012	1313,3	4,405
300	6,014	1324,4	4,415

Perubahan panas suatu sistem pada tekanan tetap disebut entalpi (H).

$$H = E + PV \quad (5)$$

$$dH = d(E + PV) = dq + dw + VdP + PdV \quad (6)$$

Substitusi persamaan (2) ke persamaan (4) maka ($w = -PdV = 0$), dan diperoleh:

$$dH = dq + VdP \quad (7)$$

Pada tekanan konstan maka:

$$(dH)_P = (dq)_P \quad (8)$$

Jadi panas yang diserap atau dilepas suatu sistem sama dengan kenaikan atau penurunan entalpi, juga disebut panas laten atau kandungan panas (*heat content*). Untuk proses eksotermik nilai entalpi negatif karena melepas panas dan positif untuk proses endotermik. Perbedaan $H_T - H_{298}$ pada tekanan tetap disebut panas sensibel (*sensible heat*). Ketergantungan C_p terhadap temperatur dinyatakan dalam persamaan:

$$C_p = a + bT - (c/T^2) \quad (9)$$

dimana $a, b, c =$ konstanta.

Jika suatu sistem mengandung n_1 mol komponen A_1, n_2 mol komponen $A_2, \dots,$ dan n_r mol komponen A_r maka:

$$\Delta H = \sum_i^r \Delta H_i \quad (10)$$

Menurut Hukum Kirrchoff pertama:

$$\frac{d\Delta H}{dT} = \Delta C_p \quad (11)$$

Jadi persamaan (1) erat hubungannya dengan perubahan panas dalam paduan. Data panas jenis dari pustaka^[8] untuk zirkonium murni dapat dilihat pada Tabel 2.

Tabel 2. Panas jenis dan entalpi zirkonium murni pada temperatur antara 400 – 1400 K^[9]

Temperatur (K)	Panas jenis, C_p (kal/mol K)	Entalpi, ΔH (kal/mol)	Entropi, ΔS (kal/mol K)
400	6,73	665	6,65
500	7,04	1350	13,50
600	7,26	2065	20,65
700	7,44	2800	28,00
800	7,59	3550	35,50
900	7,73	4315	43,15
1000	7,86	5095	50,95
1100	7,99	5890	58,90
1135	8,03	6170	61,70
1200	8,11	7560	75,60
1300	8,23	8290	82,90
1400	8,35	9015	90,15

III. TATA KERJA

Dibuat tiga sampel Zircaloy-4 Sn rendah bervariasi konsentrasi unsur besi (Fe) dengan komposisi persen berat sebagai berikut: 0,5; 0,75 dan 1,0% Fe. Serbuk diaduk dan dicampur selama 150 menit, selanjutnya dibuat pelet dengan ukuran 10 mm tinggi \times 10 mm diameter pada tekanan 1,2 ton cm^{-2} . Hasil pengepresan ini disebut pelet mentah. Sebanyak 5 g pelet mentah dilebur dengan busur listrik dalam krusibel tembaga dan dikondisi dengan atmosfer gas argon. Tekanan ruang bakar tungku 2 psia dan arus busur 50 A. Ingot yang diperoleh dipanaskan dalam tungku tabung beratmosfir gas argon pada tekanan 1 atm, temperatur pemanasan 1100 °C selama 2 jam dan dilakukan pendinginan cepat dalam air. Kemudian dilakukan uji termal dengan DTA pada interval temperatur antara 308,23 K sampai dengan 710,85 K.

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Kapasitas panas jenis (C_p) dapat diturunkan dari entalpi untuk satu mol bahan dan ΔT dari temperatur kamar, dan diperoleh persamaan (11) dengan hasil perhitungan yang dapat dilihat pada Tabel 3.

$$C_p = \frac{\Delta H}{\Delta T} \quad (12)$$

Dari Tabel 1, 2 dan 3 terlihat bahwa entalpi ELS hasil percobaan lebih kecil jika dibandingkan dengan panas jenis zirkonium yang diperoleh dari acuan. Perbedaan ini mungkin dapat dipahami bahwa vibrasi zirkonium murni lebih besar daripada vibrasi ELS. Perbedaan yang lain ialah panas jenis zirkonium murni cenderung naik pada temperatur 600 K sedangkan panas jenis ELS cenderung turun pada temperatur ini. Simak panas jenis ELS pada Gambar 1.

Tabel 3. Panas jenis Zircaloy-4 Sn rendah pada temperatur 308,23 – 710,85 K

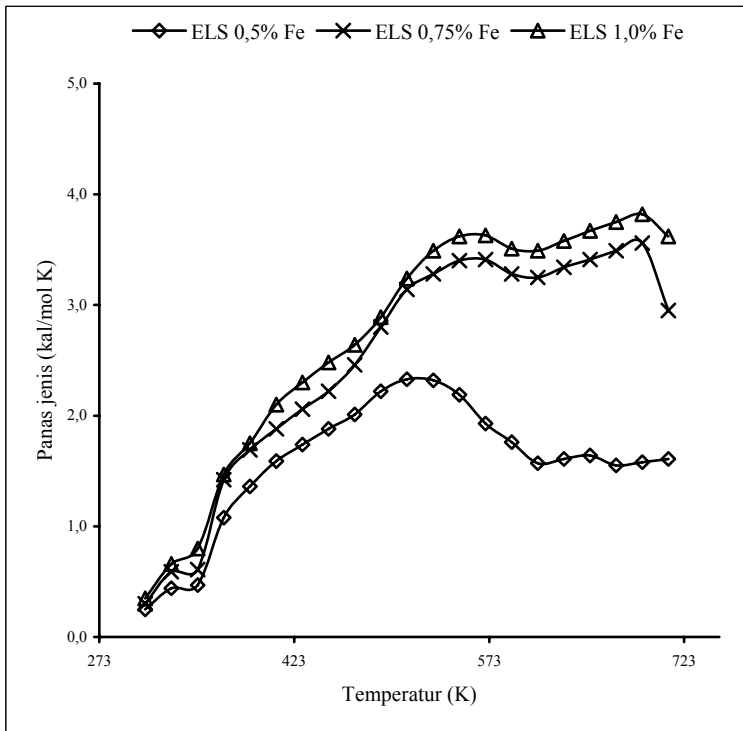
Temperatur (K)	Cp (kal/mol K)			Temperatur (K)	Cp (kal/mol K)		
	0,5% Fe	0,75% Fe	1,0% Fe		0,5% Fe	0,75% Fe	1,0% Fe
308,23	0,25	0,3	0,35	570,06	1,93	3,41	3,63
328,42	0,44	0,59	0,66	590,18	1,76	3,28	3,51
348,62	0,47	0,61	0,8	610,27	1,57	3,25	3,49
368,84	1,08	1,42	1,47	630,37	1,61	3,34	3,58
388,96	1,36	1,69	1,75	650,51	1,64	3,41	3,67
409,1	1,59	1,88	2,1	670,58	1,55	3,49	3,75
429,22	1,74	2,06	2,3	690,7	1,58	3,56	3,82
449,37	1,88	2,22	2,48	710,85	1,61	2,95	3,62
469,48	2,01	2,46	2,64	Maks.	2,33	3,56	3,82
489,61	2,22	2,8	2,89	Min.	0,25	0,3	0,35
509,75	2,33	3,14	3,24	AVE.	1,58	2,5	2,71
529,89	2,32	3,28	3,49	STD	0,63	1,11	1,18
549,96	2,19	3,4	3,62				

Dari kurva diperoleh persamaan regresi panas jenis pada interval temperatur 35 °C (308 K) – 437 °C (710 K), sebagai berikut:

$$C_p \text{ 0,5\% Fe (kal/mol K)} = 9 \text{ E-08 } T^3 - 2 \text{ E-04 } T^2 + 0,104 T - 18,531 \quad (13)$$

$$C_p \text{ 0,75\% Fe (kal/mol K)} = -3 \text{ E-08 } T^3 + 8 \text{ E-06 } T^2 + 0,0205 T - 6,097 \quad (14)$$

$$C_p \text{ 1,0\% Fe (kal/mol K)} = 8 \text{ E-09 } T^3 - 4 \text{ E-05 } T^2 + 0,0444 T - 9,7304 \quad (15)$$



Gambar 1. Kurva panas jenis versus temperatur Zircaloy-4 Sn rendah (ELS)

Kenaikan panas jenis ELS dengan naiknya kadar Fe ini jelas dapat dimengerti dari panas jenis paduan yang merupakan panas jenis campuran berdasarkan persamaan (10). Panas jenis unsur Zr sebesar 0,27 J/g K dan panas jenis unsur Fe sebesar 0,44 J/g K^[9]. Jadi panas jenis jenis paduan ELS naik dengan naiknya kadar Fe.

Tabel 4. Entalpi dan kapasitas panas jenis Zircaloy-2 berdasarkan analisis termal diferensial^[11]

Suhu (K)	Sensitivitas ($\mu\text{V}/\text{mW}$)	Aliran panas, Q ($\mu\text{V s}/\text{mg}$)	Entalpi Zry-2, percobaan ΔH (kal/mol)	Entalpi Zr, acuan ΔH (kal/mol)	Cp Zry-2 (kal/mol K)	Cp Zr (kal/mol K)
500	0,37	12	705	1350	3,49	6,68
600	0,34	17	1086	2065	3,60	6,84
700	0,30	23	1667	2800	4,15	6,97
800	0,27	28	2255	3550	4,49	7,07
900	0,24	31	2808	4315	4,66	7,17
1000	0,21	31	3209	5095	4,57	7,26
1200	0,19	24	2746	7560	3,04	8,38

Panas jenis juga disebut kapasitas panas spesifik (*specific heat capacity*), seperti diuraikan pada teori. Panas jenis naik dengan naiknya temperatur, yang menunjukkan kemampuan beradaptasi dengan temperatur di sekelilingnya. Kalor yang diserap menjadi panas aktivasi, misalnya vibrasi atau reaksi kimia. Zirkaloi sebagai kelongsong erat hubungannya dengan reaksi kimia, yakni korosi dengan air pendingin dan hasil fisi. Seharusnya panas jenis sekecil mungkin sehingga ketahanan korosi tinggi. Tetapi ada pertimbangan dengan hantaran panas yang memindahkan panas dari hasil proses reaksi fisi. Panas jenis berbanding lurus dengan entalpi dan entalpi berbanding lurus dengan hantaran panas. Dengan demikian perlu dicari kondisi yang optimum.

Panas jenis Zircaloy-4 Sn rendah lebih rendah jika dibandingkan dengan zirkonium murni. Maka berdasarkan teori energi aktivasi korosi, Zircaloy-4 Sn rendah lebih tahan korosi jika dibandingkan dengan zirkonium murni. Data panas jenis Zircaloy-4 Sn rendah juga dapat dibandingkan dengan panas jenis Zircaloy-2 pada Tabel 4^[11]. Berdasarkan Tabel 3 dan Tabel 4, panas jenis Zircaloy-4 Sn rendah lebih rendah jika dibandingkan dengan panas jenis Zircaloy-2 dan panas jenis Zircaloy-2 lebih rendah jika dibandingkan dengan Zirkonium murni. Fakta yang ada menunjukkan Zircaloy-2 lebih tahan korosi jika dibandingkan dengan zirkonium murni. Jadi dapat diinterpretasikan bahwa Zircaloy-4 Sn rendah lebih tahan korosi jika dibandingkan dengan Zircaloy-2.

V. KESIMPULAN

1. Diperoleh panas jenis hasil sintesis paduan Zircaloy-4 Sn rendah (ELS) variasi (0,5;0,75;1,0)% Fe pada interval temperatur antara 35 °C (308 K) – 437 °C (710 K) dan panas jenis rerata berturut-turut adalah 2,33; 3,56 dan 3,82 kal/mol K.
2. Panas jenis ELS mengikuti teori panas jenis campuran yaitu naik dengan naiknya kadar Fe.
3. Diinterpretasikan bahwa Zircaloy-4 Sn rendah lebih tahan korosi jika dibandingkan dengan Zircaloy-2.

VI. DAFTAR PUSTAKA

1. LAMBERT, J.D.B., and STRAIN, R., "Oxide Fuels", Vol. 10A, Materials Science and Technology, VCH, Germany, p.121.
2. HARBOTTLE, J.E., and STRASSER, A.A., "Towards Failure-Free Fuel", Fuel Review 1994, Nuclear Engineering International, 1994, pp.28-30.
3. LUSTMAN, B., and KERZE, F.J.R., The Metallurgy of Zirconium, 1st ed., McGraw-Hill, New York, 1955, p.632.
4. MARDON, J.P., "Optimization of PWR Behavior of Stress-Relieved Zircaloy-4 Cladding Tube by Upgrading the Manufacturing and Inspection Process", ASTM, Baltimore, June 1993, pp.80-97.
5. SABOL, G.P., KILP, G.R., BALFOUR, M.G., and ROBERT, E., "Development of a Cladding Alloy for High Burnup", Zirconium in the Nuclear Industry: 8th Int. Symp., ASTM-STP-1023, Philadelphia, 1989, pp.227-244.
6. VAN SWAM, L., and SHANN, S.H., "The Corrosion of Zircaloy-4 Fuel Cladding in Pressurized Water Reactors", Zirconium in the Nuclear Industry, 9th Int. Symp., ASTM-STP-1132, in EUKEN, C.N., and GARDE, A.M., Eds., American Society for Testing and Materials, W.Conshohocken, Pennsylvania, 1992, pp.758-781.

7. HALLIDAY, D., and RESNICK, R., Physics, John Willey and Sons, Canada, 1978, pp.477-480.
8. SKINNER, G.B, and JOHNSTON, H.L., “Heat Capacity of Zirconium from 14 to 300 K”, Journal American Chemistry Society, Vol. 73, 1951, p.4549.
9. COUGHLIN, J.P., and KING, E.G., “High Temperature Heat Contents of Some Zirconium-containing Substances”, American Chemistry Society, Vol. 72, 1950, p.2262.
10. ANONYMOUS, Table of Periodic Properties of the Elements, Sargent-Welch Scientific Company, Illinois.
11. SUGONDO, ASLINA Br. GINTING, dan DIAN ANGGRAINI, “Karakterisasi Termal Zircaloy-2 Terkorosi Iodium dengan DTA”, Prosiding Presentasi Ilmiah Daur Bahan Bakar Nuklir IV, PEBN-BATAN, Serpong, 1-2 Desember 1998, hal.167.