



KAJIAN LITERATUR KARAKTERISTIK LAPISAN KERAMIK OKSIDA YANG DITUMBUHKAN DIATAS PADUAN ZIRKONIUM DENGAN METODE *PLASMA ELECTROLYTIC OXIDATION*

Maman Kartaman Ajiriyanto^{1,2} dan Anawati Anawati^{1*}

¹Departemen Fisika, FMIPA, Universitas Indonesia, Jakarta, Indonesia

²Pusat Teknologi Bahan Bakar Nuklir BATAN, Tangerang Selatan, Indonesia

*anawati@sci.ui.ac.id

Received 26-03-2021, Revised 23-10-2021, Accepted 02-11-2021

Available Online 17-03-2022, Published Regularly April 2022

ABSTRACT

Zircaloy-4 alloys was used as cladding material for PWR type nuclear reactor. In the reactor, the Zr-4 cladding is subjected to conditions of temperature, pressure, neutron irradiation, and gas absorption (hydrogen, oxygen).. At high temperature and pressure, Zr-4 alloys are easy to oxidize and the oxidation rate will be increase at temperature of 800 - 1200°C. One of the effort to increasesing oxidation rate of Zr-4 is coated the surface of alloys such as thermal spray, physical and chemical vapor deposition. This review article describes and explains an alternative coating method, namely plasma electrolytic oxidation (PEO) which is specifically applied to zirconium substrates. Other aspects discussed are the process parameters such as current density, electrolyte and additive that affect the quality of the coating, and the distinctive characteristics of the coating produced by the PEO method. Plasma electrolytic oxidation (PEO) is a promising method for producing ceramic oxide coatings with good mechanical and thermal strength. The PEO process uses a high voltage and a neutral or alkaline type of electrolyte which is more environmentally friendly. The zirconium oxide (ZrO₂) layer formed on the surface of the Zr-4 substrate has a very high melting point of 2715 ° C and a very low cross-section of thermal neutrons at 0.18 barn. The characteristics of the ceramic oxide layer produced depend on the process parameters. Until now, the PEO process in Zr alloy materials has not been discussed in depth compared to other metals such as Al, Mg, and Ti. One of the problems in PEO coating on Zr-4 substrates is a less dense morphology and the formation of the t-ZrO₂ phase in the inner and outer layers which can reduces its corrosion resistance. The problem solving approach to improve the quality of the PEO layer is by optimizing the PEO process parameters including current density and electrolytess. In these review would be discussed the current density optimization strategy, the use of electrolyte variations, and the addition of additives to improve the mechanical and corrosion properties of the PEO coating.

Keywords: Zr-4 cladding; plasma electrolytic oxidation; silicat and aluminat electrolyte; Y₂O₃ additive; nuclear fuel cladding.

ABSTRAK

Bahan Zircaloy-4 telah digunakan sebagai bahan kelongsong elemen bakar reaktor nuklir tipe *pressurized water reactor*, PWR. Kelongsong Zr-4 tersebut menghadapi kondisi temperatur dan tekanan tinggi, iradiasi neutron, dan penyerapan gas (hidrogen, oksigen). Pada suhu dan tekanan tinggi, paduan Zr-4 mudah mengalami oksidasi dan kecepatan oksidasi meningkat pada suhu 800-1200°C. Upaya untuk meningkatkan ketahanan oksidasi kelongsong Zr-4 adalah pelapisan permukaan dengan metode seperti *thermal spray*, *physical vapor deposition*, *cladding*, *heat treatment*, dan *chemical vapor deposition*. Pada artikel review ini menggambarkan dan menjelaskan metode pelapisan alternatif yaitu plasma electrolytic oxidation (PEO) yang secara khusus diaplikasikan pada substrat zirkonium. Aspek lain yang dibahas adalah parameter proses yang mempengaruhi kualitas lapisan, dan karakteristik yang khas dari lapisan yang dihasilkan dengan metode PEO. *Plasma electrolytic oxidation* (PEO) merupakan metode pelapisan yang menjanjikan untuk menghasilkan lapisan oksida keramik dengan kekuatan mekanik dan termal yang tinggi. Proses PEO menggunakan peralatan yang sederhana dan bahan yang ramah lingkungan. Lapisan oksida zirkonium (ZrO_2) yang terbentuk pada permukaan substrat Zr-4 mempunyai titik lebur sangat tinggi yaitu 2715°C dan tampang lintang neutron termal sangat rendah yaitu 0,18 barn. Karakteristik lapisan oksida keramik yang dihasilkan dipengaruhi oleh parameter proses PEO yaitu rapat arus, jenis dan konsentrasi elektrolit, bahan aditif pada elektrolit dll. Hingga saat ini, proses pelapisan metode PEO pada paduan Zirkonium (Zr) relatif belum banyak dibahas secara mendalam jika dibandingkan dengan logam lainnya seperti Al, Mg, dan Ti. Salah satu permasalahan yang masih dihadapi dalam pelapisan PEO terhadap substrat Zr-4 adalah porositas relatif tinggi dan jumlah fasa t- ZrO_2 pada *inner* dan *outer layer* yang relatif rendah yang dapat mengurangi kekuatan mekanik dan ketahanan korosinya. Penyelesaian masalah untuk meningkatkan kualitas lapisan PEO adalah dengan optimasi parameter proses PEO yaitu rapat arus, dan jenis dan konsentrasi elektrolit. Dalam kajian literatur ini didiskusikan strategi optimasi rapat arus, penggunaan variasi elektrolit, dan penambahan aditif pada proses PEO untuk meningkatkan sifat mekanik dan korosi lapisan. Modifikasi permukaan dengan proses PEO dapat diaplikasikan pada paduan zirkonium termasuk paduan Zr-4 sebagai komponen atau kelongsong bahan bakar reaktor nuklir tipe PWR. Metode PEO ini sangat potensial digunakan pada kelongsong Zr-4 untuk meningkatkan ketahanan oksidasi suhu tinggi dan meningkatkan efisiensi bahan bakar didalam reaktor nuklir.

Kata kunci : Kelongsong Zr-4; *Plasma Electrolytic Oxidation*; elektrolit silikat dan aluminat; aditif Y_2O_3 , bahan bakar nuklir.

PENDAHULUAN

Paduan Zircaloy-4 digunakan sebagai bahan kelongsong elemen bakar reaktor daya tipe PWR (*pressurized water reactor*), PHWR (*pressurized heavy water reactor*), dan bejana bertekanan reaktor CANDU^[1]. Kelongsong bahan bakar harus mempunyai sifat penyerapan neutron yang rendah yaitu dengan bahan dasar Zr, Al, Mg, Be, kekuatan mekanik tinggi, stabilitas termal tinggi, stabilitas terhadap radiasi tinggi, penghantar panas yang baik, serta tahan korosi pada temperatur tinggi. Selama dalam reaktor, kelongsong Zr-4 menghadapi kondisi temperatur, tekanan, iradiasi neutron, dan penyerapan gas (hidrogen, oksigen). Di inti reaktor terdapat berbagai sumber hidrogen yang menyebabkan hidridasi zircaloy^[2] yang berdampak buruk pada sifat mekanisnya. Bahan kelongsong Zr-4 yang terdiri dari 1,4 wt% Sn, 0,2 wt% Fe dan 0,1 wt% Cr mudah menyerap hidrogen pada kondisi kerja media air suhu 300°C. Penyerapan hidrogen terjadi pada suhu 200°C tanpa adanya lapisan pelindung^[3]. Laju oksidasi Zr-4 sangat tinggi pada kondisi simulasi kecelakaan (steam suhu 1200°C). Salah satu upaya untuk mengurangi oksidasi Zr-4 pada kondisi operasi reaktor normal dan kondisi simulasi kecelakaan (*accident tolerance fuel*) adalah dengan pelapisan pada kelongsong Zr-4. Pelapisan pada bahan kelongsong Zr-4 untuk meningkatkan ketahanan korosi suhu tinggi. Dengan adanya pelapis yang sesuai maka pertumbuhan ketebalan oksida pada kelongsong Zr-4 pada kondisi operasi normal dapat dikurangi. Lapisan oksida yang terlalu tebal pada kelongsong Zr-4 akan mengakibatkan lapisan mudah retak dan

menurunkan pengambilan panas dari bahan bakar oleh pendingin air. Kriteria bahan pelapis pada kelongsong Zr-4 adalah harus mempunyai kecepatan oksidasi rendah, temperatur lebur tinggi, dan perbedaan sifat mekanik yang kecil antara bahan pelapis dengan substrat Zr-4 [1,3].

Metode pelapisan diperlukan untuk meningkatkan kinerja bahan kelongsong reaktor nuklir pada kondisi operasi suhu tinggi atau kondisi simulasi kecelakaan. Pada saat ini bahan kelongsong yang digunakan pada reaktor nuklir tipe PWR adalah kelongsong Zr-4. Kondisi operasi normal reaktor daya tipe PWR yaitu pada suhu 300-360°C dan tekanan 15 MPa. Bahan kelongsong Zr-4 tanpa pelapisan menunjukkan performa yang sangat baik pada kondisi normal. Akan tetapi untuk kondisi operasi suhu tinggi atau kondisi simulasi kecelakaan reaktor hingga suhu mencapai 1200°C maka diperlukan modifikasi pada bahan kelongsong untuk mengurangi laju oksidasinya. Beberapa penelitian terkait pengaruh pelapisan pada Zr-4 telah dilakukan diantaranya adalah pelapisan karbon dengan teknik *dip-coating* dengan ketebalan 10-30 µm mampu meningkatkan ketahanan korosinya. Pelapisan SiC pada kelongsong dilakukan dengan teknik *sputtering* dapat meningkatkan ketahanan oksidasi kelongsong Zr-4^[2]. Teknik pelapisan Cr dengan PVD menunjukkan ketahanan oksidasi sangat baik pada suhu 1000°C. Modifikasi permukaan Zr-4 juga dilakukan dengan pelapisan nikel melalui teknik *electroplating* guna menghasilkan intermetalik NiZr^[4]. Pemilihan bahan pelapis Cr dikarenakan mempunyai temperatur lebur tinggi, ketahanan oksidasi baik dan konduktivitas termal mirip dengan Zr^[5].

Metode pelapisan yang masih relatif baru terhadap substrat Zr-4 adalah *Plasma Electrolytic Oxidation* (PEO). PEO atau disebut juga *Micro Arc Oxidation* (MAO) merupakan teknologi pelapisan permukaan yang menghasilkan lapisan keramik *multi layer* pada permukaan substrat logam ringan atau *valve metals*^[6]. PEO merupakan anodisasi elektrokimia untuk menghasilkan lapisan pada permukaan logam dengan memberikan tegangan diatas *breakdown potensial* sehingga terbentuk plasma yang dapat merubah morfologi permukaan logam tersebut^[7,8]. Selama proses PEO, permukaan logam akan menjadi oksida keramik yang keras. Proses PEO, berdasarkan proses konvensional anodizing, akan tetapi menggunakan tegangan lebih tinggi yaitu >200V sehingga terjadi *breakdown potensial* yang selanjutnya akan diikuti dengan pembentukan *micro discharge* atau plasma pada permukaan substrat^[9]. Pada tegangan < 200 V tidak menyebabkan perubahan morfologi permukaan, kondisi permukaan sama seperti kondisi *as-polished*^[10], sedangkan pada tegangan > 200 V akan menghasilkan perubahan morfologi akibat pembentukan plasma dan *micro-discharge*. Mekanisme proses PEO tersebut dapat memungkinkan terbentuknya lapisan oksida kristalin karena melalui fasa peleburan. Suhu pada plasma atau *micro-discharge* dapat mencapai lebih dari 4000K^[11]. PEO mempunyai keunggulan dibanding metode pelapisan lainnya yaitu penggunaan elektrolit netral atau basa yang ramah lingkungan^[12], peralatan sederhana karena tidak memerlukan *furnace* suhu tinggi dan juga sistem vakum yang biasa digunakan pada teknologi pelapisan lainnya, menghasilkan lapisan tipis yang kuat/keras, oksida kristalin yang tahan suhu tinggi, dan daya adhesi yang kuat antara substrat dan lapisannya. Proses PEO meminimalisir paparan suhu tinggi pada substrat sehingga substrat tidak mengalami perubahan struktur mikro dan sifat lainnya^[9]. Elektrolit yang umum digunakan dalam proses PEO adalah bersifat netral atau basa seperti sodium silikat, sodium aluminat, dan sodium pospat. Teknologi pelapisan yang relatif sama dengan PEO adalah *anodizing*, akan tetapi pada proses *anodizing* menggunakan larutan atau elektrolit asam yang tidak ramah lingkungan. Teknik anodizing yang dilakukan oleh Lee et. al, menggunakan tegangan DC 20 V dan elektrolit HF^[13]. Teknologi pelapisan lainnya seperti PVD, CVD dan *spray coating* menggunakan peralatan yang lebih kompleks seperti *furnace* suhu tinggi dan sistem vakum. Proses PEO banyak diterapkan pada bahan non ferros seperti Al, Mg dan Ti^[14]

termasuk Zr^[15]. Proses pelapisan dengan teknik PEO pada substrat paduan zirkonium (Zr-4) akan menghasilkan lapisan oksida kristalin ZrO₂. Morfologi dan komposisi fasa pada lapisan hasil proses PEO masih terus dikembangkan untuk menghasilkan lapisan yang homogen, tahan korosi dan sifat mekanik yang baik. Lapisan ZrO₂ pada substrat Zr-4 sebagai kelongsong bahan bakar nuklir tipe PWR harus mempunyai persyaratan yang khusus diantaranya adalah ketebalan lapisan yang tipis, tahan korosi suhu tinggi dan mempunyai permeabilitas rendah terhadap hidrogen. Uraian mengenai mekanisme proses PEO pada paduan Zr dan pengaruh parameter tersebut akan memberikan kondisi optimum yang diperlukan untuk pelapisan. Penelitian modifikasi permukaan kelongsong Zr-4 dengan teknik PEO untuk aplikasi bahan kelongsong reaktor daya relatif sedikit. Oleh karena itu, penelitian sintesis lapisan oksida dengan teknik PEO sangat penting untuk meningkatkan karakteristik lapisan yang optimum yang akan diaplikasikan khusus pada kelongsong bahan bakar nuklir tipe PWR.

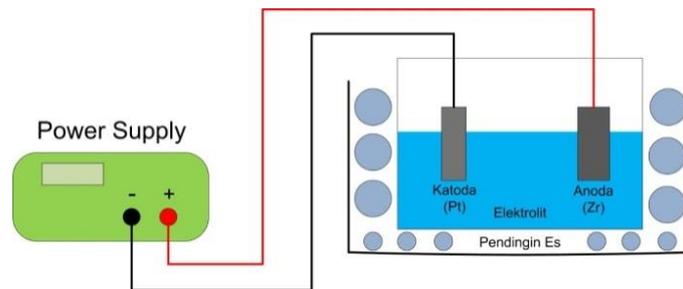
Tren penelitian pelapisan PEO terhadap substrat paduan zirkonium (Zr-4) adalah menghasilkan lapisan oksida kristalin zirkonia untuk meningkatkan ketahanan korosi suhu tinggi, sifat mekanik dan ketahanan terhadap *hydrogen embrittlement*. Penelitian pelapisan PEO terhadap substrat paduan zirkonium telah dilakukan oleh beberapa peneliti untuk menghasilkan lapisan ZrO₂ dalam waktu relatif singkat dengan berbagai jenis elektrolit dan power supply yang digunakan^{[16]-[19]} baik untuk aplikasi kelongsong bahan bakar nuklir maupun aplikasi lainnya. *Micro-discharge* yang dihasilkan pada proses PEO menyebabkan porositas dan retak pada permukaan lapisan. Untuk beberapa aplikasi, morfologi permukaan yang berpori diperlukan untuk meningkatkan sifat konduktivitas panasnya, akan tetapi dapat menurunkan ketahanan korosi dan kekerasannya. Selain itu, ketebalan lapisan juga harus dikendalikan dikarenakan dapat menurunkan konduktivitas panas, khususnya untuk aplikasi kelongsong bahan bakar nuklir PWR. Sifat konduktivitas panas kelongsong Zr-4 yang tinggi diperlukan guna efektifitas pengambilan panas. Reaksi fisi nuklir U-235 dengan *neutron thermal* akan menghasilkan produk fisi dan juga panas. Pada inti bahan bakar UO₂, suhu akibat reaksi fisi mencapai >750°C. Morfologi dan Komposisi fasa zirkonia (ZrO₂) sangat menentukan kualitas lapisan dengan Fasa yang diharapkan dalam lapisan oksida zirkonia adalah tetragonal zirkonia (t-ZrO₂). Pada makalah kajian ini akan dibahas mengenai proses PEO dan mekanisme pertumbuhan lapisan pada substrat Zr-4, metode proses PEO, dan faktor-faktor yang mempengaruhi morfologi dan komposisi fasa lapisan PEO. Pembahasan dalam kajian literatur ini difokuskan pada hasil-hasil penelitian terkait proses PEO pada substrat zirkonium dan paduan zirkonium.

METODOLOGI

Sintesis Lapisan Plasma Electrolytic Oxidation

Pelapisan dengan metode PEO dilakukan dalam elektrolit basa atau garam netral dan menggunakan sumber listrik AC atau DC dengan tegangan relatif tinggi yaitu lebih dari 200 V^[12]. Secara umum, rangkaian proses sintesis PEO menggunakan arus atau tegangan DC ditunjukkan pada Gambar 1. Sampel atau substrat yang digunakan dalam kajian ini adalah paduan zirkonium (zirkaloy-4) sebagai anoda yang dihubungkan dengan kutub positif *power supply*. Elektroda lainnya yaitu katoda, digunakan logam inert seperti platina atau grafit yang dihubungkan dengan kutub negatif. Rapat arus yang diberikan pada anoda dan katoda dengan substrat Zr-4 umumnya berada pada rentang 50 – 300 mA/cm²^[17,20,21]. Nilai rapat arus tergantung dari jenis substrat atau material yang akan dilapis. Kedua elektroda yaitu sampel (anoda) dan katoda platina atau grafit dimasukkan dalam wadah yang berisi elektrolit. Wadah percobaan sintesis PEO dapat menggunakan *beaker glass* yang dilengkapi

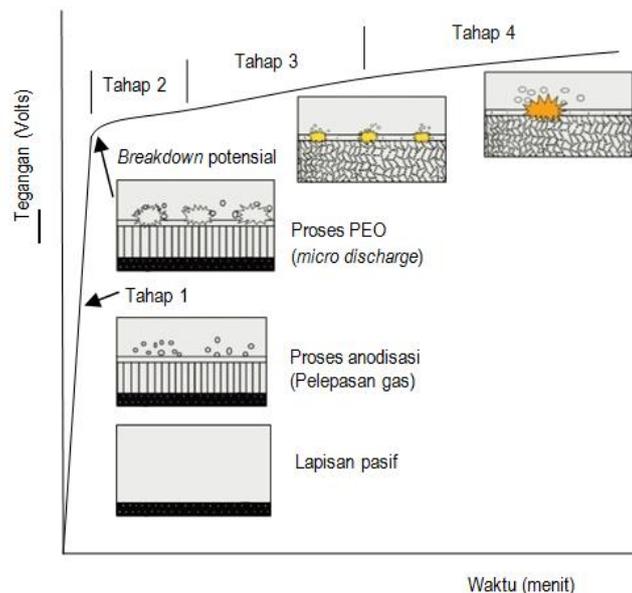
pendingin *dry ice* pada bagian luarnya. Elektrolit dalam proses PEO yang biasa digunakan adalah Na_2SiO_3 , Na_2PO_4 dan Na_2AlO_3 . Pada elektrolit dapat juga ditambahkan bahan aditif seperti Y_2O_3 dan CeO_2 untuk modifikasi sifat pada permukaan lapisan. Selama proses PEO terjadi reaksi oksidasi pada anoda (substrat) dan reduksi pada katoda (logam inert). Reaksi anodik pada substrat Zr-4 menghasilkan senyawa ZrO_2 sedangkan reaksi katodik menghasilkan gas H_2 [22].



Gambar 1. Rangkaian proses *plasma electrolytic oxidation*

Pertumbuhan Lapisan dan Parameter Proses Peo

Selama proses PEO terjadi perubahan tegangan antara anoda dan katoda akibat pembentukan lapisan pasif hingga terjadi *dielectric breakdown potensial* yang diikuti *micro-discharge* selama proses berlangsung [22]. Mekanisme pembentukan lapisan PEO dapat dibagi menjadi 4 tahapan yang ditunjukkan pada Gambar 2. Pada tahap awal, tegangan meningkat secara cepat dan terjadi pembentukan lapisan film tipis.



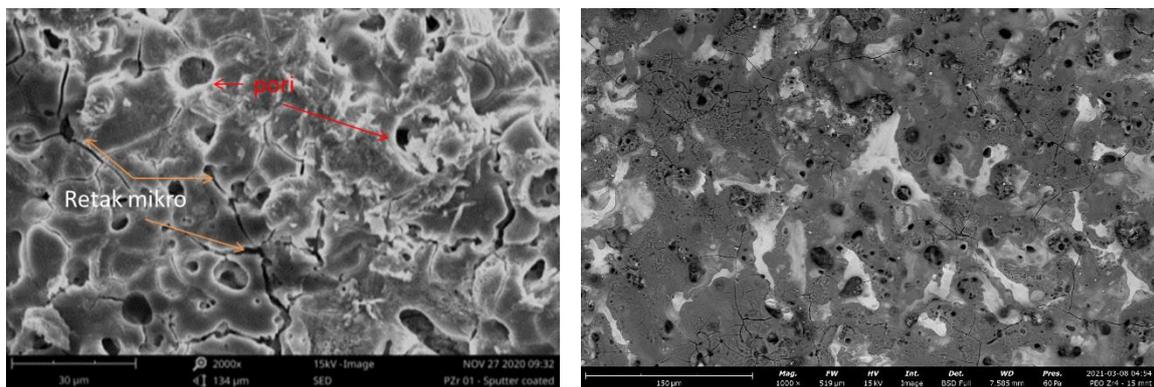
Gambar 2. Tahapan proses PEO pada logam dan paduannya

Pada tahap ini, terjadi mekanisme anodisasi konvensional. Setelah itu, tegangan mencapai nilai kritis yaitu *breakdown potensial*, dan *breakdown dielectric* lalu terjadi pembentukan sejumlah besar *micro-discharge* berwarna putih, halus, dan homogen. Percikan api tersebut merupakan karakteristik dari proses PEO dan memainkan peranan penting dalam pembentukan pelapisan. Pada tahap 2, tegangan meningkat perlahan dengan laju pertumbuhan film oksida berkurang. Pada tahap 3, laju perubahan tegangan sedikit meningkat, *micro-discharge* menjadi lebih kuat, bertahan lebih lama, dan warnanya berubah

dari putih menjadi kuning, lalu secara bertahap menjadi orange. Pada tahap akhir, laju peningkatan tegangan menjadi lebih lambat dan percikannya lebih kuat namun populasinya mulai berkurang.

a. Struktur Mikro dan Morfologi

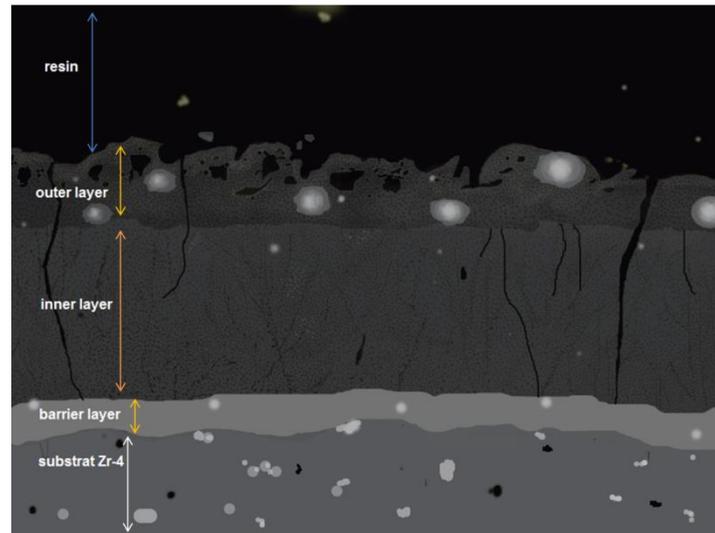
Proses PEO menghasilkan lapisan keramik multi layer yang khas yaitu Struktur *pancake-like*, berpori dan terdapat retak mikro dengan ukuran dan distribusi tertentu pada beberapa bagiannya terutama pada *inner* dan *outer layer*. Struktur *pancake* ini mempunyai pori pada bagian tengahnya yang disebabkan pelepasan plasma ketika proses PEO berlangsung [23]. Pelepasan plasma adalah plasma yang ditimbulkan pada permukaan substrat ketika lapisan pasif pada permukaan mencapai keadaan *dielektrik breakdown potential*. Pada awal proses PEO, terjadi mekanisme anodizing atau pembentukan lapisan pasif sangat tipis pada permukaan substrat, yang ditandai dengan kenaikan tegangan secara cepat. Setelah itu lapisan pasif tersebut pecah atau terjadi *dielektrik breakdown potential* sehingga terbentuk atau dilepaskan *micro plasma* pada permukaan substrat yang dapat dapat memodifikasi permukaan substrat. Ukuran pori pada lapisan sangat dipengaruhi oleh karakter plasma yang dihasilkan. *micro discharge* dengan ukuran besar akan menghasilkan pori yang cukup besar juga, dan sebaliknya *micro discharge* yang halus dan homogen akan menghasilkan pori dengan ukuran lebih halus dan distribusi merata. Secara umum, morfologi permukaan lapisan PEO pada substrat paduan zirkonium ditunjukkan pada Gambar 3. Temperatur sekitar micro-discharge sangat tinggi dan dapat merubah atau modifikasi permukaan substrat dengan meleburnya oksida pada permukaan substrat [23]. Leburan logam dan oksida selanjutnya membeku atau solidifikasi akibat kontak dengan elektrolit. Pada Gambar 3 terlihat retak mikro yang disebabkan oleh ekspansi termal pada saat pembekuan atau solidifikasi. Pori dengan bentuk *rounded* merupakan ciri khas pori yang disebabkan oleh gas atau *micro discharge*. Area disekitar pori merupakan lelehan fasa zirkonia yang membeku akibat kontak dengan elektrolit.



Gambar 3. Morfologi permukaan lapisan PEO pada substrat Zr-4, a) *secondary electron image*, b) *back scattered image*

Proses PEO menghasilkan oksida *multi layer*. umumnya, lapisan oksida yang dihasilkan terdiri dari 3 lapis yaitu *barrier*, *inner*, dan *outer layer* [17,24]. Ilustrasi komposisi lapisan PEO pada permukaan melintang ditunjukkan pada Gambar 4. Lapisan dalam yang dekat dengan substrat adalah *barrier layer* dengan struktur lebih rapat, sedangkan pada *inner* dan *outer* terdapat pori dan retak akibat solidifikasi dan ekspansi termal [25]. Morfologi lapisan PEO dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah rapat arus, waktu proses, jenis dan konsentrasi elektrolit, jenis substrat, mode tegangan yang digunakan [26,27,28] dan bahan

penambah^[29,30]. Akan tetapi yang paling dominan mempengaruhi morfologi lapisan adalah jenis larutan dan rapat arus yang digunakan.



Gambar 4. Ilustrasi komposisi lapisan hasil proses PEO

b. Pengaruh rapat arus

Rapat arus listrik merupakan parameter yang mempengaruhi sifat lapisan. Rapat arus yang umum digunakan untuk beberapa jenis logam ringan berkisar antara 50–300 mA/cm². Perubahan rapat arus dapat mempengaruhi komposisi fasa, struktur mikro dan sifat fisik lainnya. Rapat arus yang cukup besar yaitu > 250 mA/cm² dapat mempercepat pembentukan lapisan akan tetapi menghasilkan struktur yang makin berpori dan retak pada lapisan luarnya. Lapisan PEO pada substrat paduan zirko dalam elektrolit 6 g/L Na₃PO₄ dengan bahan aditif gliserin menghasilkan morfologi permukaan dengan pori halus. Semakin tinggi tegangan maka ukuran dan jumlah pori makin besar^[28]. Sementara, proses PEO pada substrat Zr-1Nb^[31] dalam elektrolit 2 g/l Na₃PO₄ dengan kenaikan tegangan bipolar dari +300, +340 dan +400 V menghasilkan morfologi lapisan dengan ukuran pori dan tingkat kekasaran yang lebih besar. Pada tegangan +340 V menghasilkan ketebalan lapisan 15 µm dan kekerasan lapisan mencapai 741 HV. Proses PEO logam zirkonium pada rapat arus 75 mA/cm²^[32], tegangan 200, 300 dan 400 V menghasilkan karakteristik lapisan dan ketebalan yang berbeda-beda. Tegangan makin tinggi menghasilkan lapisan makin tebal pada setiap elektrolit (5 menit), morfologi makin berpori dengan ukuran pori makin besar. Pada tegangan 300 dan 400 V menghasilkan morfologi 2 lapisan (*inner dan outer*), sedangkan tegangan 200 V hanya 1 lapis.

c. Pengaruh komposisi dan konsentrasi elektrolit

Faktor lain yang mempengaruhi morfologi lapisan pada substrat Zr adalah jenis dan konsentrasi elektrolit. Larutan elektrolit yang digunakan untuk proses PEO pada substrat zirkonium sangat bervariasi. Beberapa jenis larutan yang telah digunakan diantaranya adalah sodium aluminat^[33], campuran sodium silikat dan KOH^[34], campuran kalium silikat dan KOH^[10], campuran kalium fosfat dan KOH^[35], dan sodium silikat^[36]. Jenis elektrolit tersebut berpengaruh terhadap struktur mikro/morfologi permukaan, baik tingkat kerapatan maupun kekasaran permukaan. Menurut Wang et.al, jenis elektrolit silikat menghasilkan lapisan lebih rapat dan permukaan lebih halus dibanding elektrolit pospat^[37]. Lapisan pada substrat Zr-2,5%Nb menghasilkan struktur *pancake*, *porous* dan *microcrack*^[38]. Struktur dengan substrat zirkonium dalam elektrolit 5 g/L tri-sodium orthophosphate^[39]

menunjukkan karakteristik morfologi yang hampir sama yaitu struktur *pancake*, *porous* dan *microcrack*. Pada kedua morfologi tersebut terdapat pori dengan ukuran berbeda dan ketebalan lapisan yang tidak homogen yang dihasilkan dari struktur *pancake*. Tegangan makin besar cenderung menghasilkan ukuran pori dan retak mikro makin besar. Penggunaan elektrolit Na_2SiO_3 dalam konsentrasi cukup besar yaitu 16 – 56 g/l dapat mengakibatkan deposisi elemen Si dan senyawa SiO_2 pada lapisan dalam jumlah relatif tinggi^[40]. Hasil analisis EDS menunjukkan bahwa dengan naiknya konsentrasi Na_2SiO_3 dari 48 menjadi 56 g/l, menghasilkan kadar Si yang terdeposisi dalam lapisan semakin besar dan menghambat pembentukan retakan dan pori mikro sehingga lapisan yang dihasilkan lebih rapat atau *dense*^[40].

Elektrolit dengan bahan dasar aluminat, silikat^[18] dan pospat^[24] banyak digunakan untuk meningkatkan kualitas lapisan ZrO_2 . Cheng et.al^[18] membandingkan proses PEO antara elektrolit aluminat dan silikat pada paduan Zr-2. Kecepatan pertumbuhan lapisan untuk elektrolit aluminat pada 600 detik pertama lebih cepat dibanding elektrolit silikat. Morfologi permukaan yang dihasilkan untuk elektrolit aluminat lebih berpori dan kasar dibanding elektrolit silikat.

d. Pengaruh aditif

Elektrolit pada proses PEO dapat dimasukkan bahan aditif untuk meningkatkan sifat lapisan baik morfologi permukaan maupun komposisi fasa. Pengaruh bahan aditif terhadap morfologi tidak sebesar pengaruhnya terhadap komposisi fasa lapisan. Sebagai contoh, bahan aditif CeO_2 sedikit mempengaruhi morfologi lapisan^[30,41]. Bahan aditif dapat masuk dalam lapisan, akan tetapi adanya bahan aditif dengan konsentrasi tinggi dapat meningkatkan kekasaran permukaan^[30]. Penambahan bahan aditif lainnya seperti Y_2O_3 dapat mempengaruhi morfologi lapisan yaitu struktur *pancake* dan porositasnya. Struktur *pancake* pada konsentrasi Y_2O_3 tinggi akan memperbesar ukuran *pancake* dan meningkatkan aglomerasi partikel Y_2O_3 pada permukaan lapisan^[42].

Morfologi lapisan PEO pada substrat zirkonium dan paduannya menghasilkan struktur yang merata dan rapat pada lapisan bagian dalam/ *barrier layer* akan tetapi pada lapisan *inner* dan *outer* masih terdapat pori dan retak. Akibat proses pembekuan dan ekspansi termal^[21] maka pada beberapa bagian lapisan terdapat retak mikro, hal ini tidak dapat dihindari dan merupakan salah satu permasalahan pada proses PEO.

Struktur *pancake* juga menimbulkan ketidak homogenan dan permukaan yang kasar pada lapisan luar. Untuk itu pengembangan proses PEO masih terus dilakukan guna menghasilkan kualitas lapisan yang optimum. Lapisan pada paduan Zr yang digunakan sebagai kelongsong bahan bakar nuklir reaktor daya membutuhkan persyaratan tertentu diantaranya adalah lapisan tipis, rapat, homogen dan daya adhesi serta ketahanan korosi serta aus yang sangat baik. Lapisan pada kelongsong tidak boleh terlalu tebal karena akan mempengaruhi konduktivitas panas yang pada akhirnya mempengaruhi proses pendinginan bahan bakar.

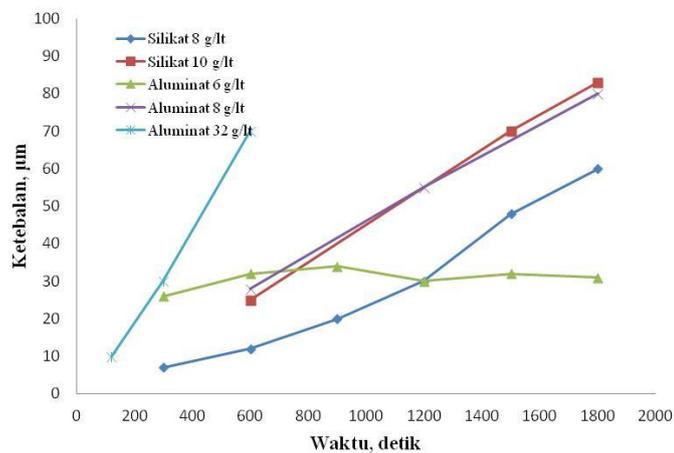
Karakteristik dan Sifat Lapisan

a. Ketebalan Lapisan

Parameter proses PEO seperti rapat arus, waktu proses dan jenis elektrolit pada umumnya akan mempengaruhi ketebalan lapisan. Pelapisan PEO pada paduan Zr-2 dalam beberapa jenis elektrolit menggunakan rapat arus bipolar 150 dan 100 mA/cm^2 menghasilkan pertumbuhan lapisan yang linier^[19,24]. Kecepatan pertumbuhan lapisan juga dipengaruhi

oleh jenis elektrolitnya ^[40]. Elektrolit aluminat dengan konsentrasi tinggi yaitu 32 g/l menunjukkan kecepatan pertumbuhan lapisan paling tinggi dibanding elektrolit fosfat dan aluminat konsentrasi rendah.

Proses PEO dengan rapat arus 150 mA/cm² dan elektrolit 5 g/L tri-sodium ortho fosfat selama 2, 4, 6 dan 8 menit menghasilkan ketebalan lapisan berturut-turut 3, 6, 12 dan 14 μm ^[43]. Jenis elektrolit lainnya yaitu larutan campuran Na₂SiO₃.5H₂O, KOH dan H₃BO₃ ^[21] dengan rapat arus 200 mA/cm², dalam waktu 3,5 menit menghasilkan ketebalan sekitar 3 μm . Ketika waktu proses ditingkatkan menjadi 90 menit dihasilkan lapisan cukup tebal yaitu sekitar 145 μm dengan layer pada bagian atas lebih berpori dan terdapat fasa t-ZrO₂ ^[21]. Cheng et. al ^[18] membandingkan proses PEO pada substrat Zr-2 antara elektrolit aluminat dan silikat. Elektrolit aluminat menunjukkan laju pertumbuhan tinggi hingga waktu 600 detik sekitar 3 $\mu\text{m}/\text{menit}$ dan selanjutnya pertumbuhannya relatif konstan, sedangkan untuk elektrolit silikat, laju pertumbuhannya dari awal hingga akhir (30 menit) relatif linier sebesar 2 $\mu\text{m}/\text{menit}$. Peningkatan konsentrasi elektrolit sodium silikat dapat meningkatkan ketebalan 31, 48 dan 56 g/L menghasilkan kecepatan pertumbuhan berturut-turut adalah 2,3; 2,6; 2,9 dan 9,7 $\mu\text{m}/\text{menit}$ ^[40].



Gambar 5. (color online) Kinetika pertumbuhan lapisan pada substrat Zr dalam berbagai jenis elektrolit

Laju pertumbuhan lapisan pada beberapa jenis elektrolit dengan konsentrasi berbeda ditunjukkan pada Gambar 5. Ketebalan lapisan meningkat seiring dengan meningkatnya waktu proses PEO meskipun dengan laju yang berbeda-beda. Penggunaan elektrolit aluminat pada konsentrasi tinggi menghasilkan kecepatan pertumbuhan lapisan paling tinggi dibanding elektrolit silikat. Selain pengaruh elektrolit, ketebalan lapisan PEO pada substrat zirkonium dan paduannya juga dipengaruhi oleh rapat arus, dan waktu. Penggunaan rapat arus tinggi akan mempercepat proses pelapisan namun berdampak pada kualitas permukaan lapisan yang cenderung berpori, retak dan kasar. Pada kondisi rapat arus relatif sama namun menggunakan elektrolit berbeda akan menghasilkan kurva pertumbuhan lapisan yang sedikit berbeda. Kondisi optimum ketebalan lapisan harus disesuaikan dengan penggunaannya dan akan dibatasi oleh karakteristik lainnya seperti morfologi dan jenis fasanya. Pada pelapisan bahan kelongsong untuk penggunaan bahan bakar nuklir reaktor daya dibutuhkan lapisan yang tipis namun tahan terhadap korosi suhu tinggi dan keausan.

b. Komposisi Fasa

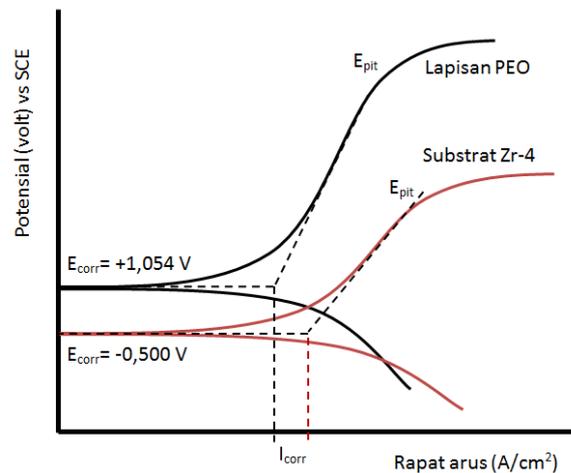
Komposisi fasa lapisan hasil proses PEO sangat dipengaruhi oleh tegangan dan jenis elektrolit. Proses PEO pada substrat zirkonium akan menghasilkan lapisan oksida ZrO₂

dengan 3 (tiga) struktur kristal yang berbeda yaitu monoklinik zirkonia (m- ZrO_2), tetragonal zirkonia (t- ZrO_2) dan kubik zirkonia (c- ZrO_2)^[40,44]. Pada tegangan tinggi dihasilkan fasa utama monoklinik m- ZrO_2 , dan komposisi fasa tetragonal t- ZrO_2 relatif kecil. Hal ini disebabkan oleh transformasi fasa dari t- ZrO_2 menjadi m- ZrO_2 selama proses pembentukan. Kecepatan pendinginan yang berbeda pada lapisan *inner* dan *outer* mengakibatkan komposisi fasanya relatif berbeda. Pada posisi *outer* menghasilkan jumlah fasa t- ZrO_2 lebih besar dibanding bagian dalam. Pelapisan dengan elektrolit aluminat menghasilkan fasa utama adalah t- ZrO_2 ^[24] dan semakin naik konsentrasi aluminat maka kadar fasa t- ZrO_2 makin tinggi, sedangkan untuk elektrolit silikat dan fosfat menghasilkan fasa dominan m- ZrO_2 . Variasi konsentrasi elektrolit fosfat hingga 0,1 M menghasilkan fasa utama m- ZrO_2 ^[35]. Elektrolit aluminat mempengaruhi pembentukan fasa t- ZrO_2 karena aluminat sebagai penstabil fasa t- ZrO_2 ^[18] melalui *effect constrain*. Mekanisme *effect constrain* adalah dimana aluminat masuk kedalam kisi kristal t- ZrO_2 dan menahan transformasi struktur t- ZrO_2 menjadi m- ZrO_2 . Akan tetapi, jika dibandingkan dengan elektrolit fosfat dan piropospat maka elektrolit silikat menghasilkan fasa t- ZrO_2 lebih dominan dibanding elektrolit fosfat dan piropospat. CHENG Ying-liang, et al melaporkan bahwa proses PEO pada Zr-4 dalam elektrolit silikat, fosfat dan piropospat^[19], dimana fasa utama dalam elektrolit silikat adalah t- ZrO_2 , sedangkan untuk elektrolit fosfat dan piropospat fasa utamanya adalah m- ZrO_2 . Peningkatan konsentrasi sodium silikat dapat meningkatkan komposisi fasa t- ZrO_2 dan SiO_2 yang disebabkan tingginya kadar Si dalam elektrolit^[40]. Menurut Li et.al^[40], adanya senyawa SiO_2 dalam elektrolit dapat menstabilkan fasa t- ZrO_2 . Pada konsentrasi Na_2SiO_3 56 g/l dan KOH 1 g/l, intensitas puncak fasa m- ZrO_2 berkurang, sedangkan fasa t- ZrO_2 menjadi lebih dominan, dan terlihat adanya fasa amorf yang merupakan oksida SiO_2 .

Pembentukan fasa utama t- ZrO_2 dalam elektrolit aluminat diperkuat juga oleh peneliti lainnya. Sukumaran et al.^[44] melaporkan bahwa pelapisan PEO pada substrat zirkonium dengan rapat arus 150 mA/cm² selama 6 menit dalam elektrolit aluminat, fosfat dan silikat serta bahan penambah serbuk SiC ukuran nano dapat mempengaruhi struktur fasa pada lapisannya dan menghasilkan lapisan fasa utama t- ZrO_2 dalam elektrolit aluminat. Pada elektrolit silikat dan fosfat dihasilkan fasa tetragonal dan monoklinik ZrO_2 , sedangkan pada elektrolit aluminat hanya menghasilkan fasa t- ZrO_2 . Komposisi fasa zirkonia yang terbentuk dapat dipengaruhi oleh adanya bahan penambah atau aditif pada elektrolit. Beberapa jenis bahan aditif yang dimasukkan dalam elektrolit diantaranya adalah Y_2O_3 , ZrO_2 , SiC, Al_2O_3 dan CeO_2 ^[42,44-46]. Pada pelapisan PEO dengan substrat Zr banyak menggunakan jenis aditif serbuk Y_2O_3 . Serbuk Y_2O_3 ukuran nano meter dalam elektrolit silikat berperan sebagai penstabil fasa t- ZrO_2 ^[42] meskipun morfologi lapisan yang dihasilkan masih terdapat porositas dan retak terutama pada bagian yang terdapat endapan serbuk Y_2O_3 . Berdasarkan diagram fasa Zr-O^[36,47] menunjukkan bahwa zirkonium dioksida memiliki tiga fase kesetimbangan di daerah suhu yang berbeda yaitu kubik (c- ZrO_2), tetragonal (t- ZrO_2) dan monoklinik (m- ZrO_2). Fasa m- ZrO_2 berubah menjadi fase t- ZrO_2 dengan memanaskan di atas 1170°C, lalu t- ZrO_2 berubah menjadi c- ZrO_2 dengan memanaskan di atas 2300°C. Ketika suatu *discharge spark* terjadi dan kontak dengan larutan, maka leburan oksida akan mengalami pembekuan dengan cepat membentuk fase c- ZrO_2 . Ketika suhu c- ZrO_2 menurun di bawah 2300°C, c- ZrO_2 transformasi menjadi t- ZrO_2 dengan transformasi fase padat, dan kemudian t- ZrO_2 terus berubah menjadi fase m- ZrO_2 di bawah 1170°C. Pada kondisi suhu normal, fasa utama lapisan PEO pada paduan Zr adalah m- ZrO_2 dan masih terdapat fasa t- ZrO_2 dalam lapisan selama transformasi fasa t- ZrO_2 → m- ZrO_2 . Fase t- ZrO_2 di lapisan luar lebih tinggi dibanding lapisan dalam akibat perbedaan kecepatan pendinginan antara lapisan luar dan dalam.

c. Perilaku Korosi

Kurva polarisasi paduan Zr dan hasil pelapisan PEO dengan variasi ketebalan memperlihatkan perbedaan yang signifikan pada arus korosi dan tegangan korosinya. Potensial korosi substrat Zr adalah $-0,539$ V dan rapat arus $8,38 \times 10^{-7}$ Acm⁻², sedangkan untuk sampel PEO dengan ketebalan sekitar $25 - 70$ μm menghasilkan potensial korosi dan arus korosi berturut-turut adalah $+1,055$ V dan $(2,5 - 3,1) \times 10^{-9}$ Acm⁻² [36]. Setelah pelapisan PEO, potensial korosi E_{corr} meningkat dan i_{corr} berkurang secara signifikan. dengan penurunan arus korosi mencapai $30 - 200$ kali lipat dibanding sampel paduan Zr tanpa pelapisan [36]. Nilai potensial *pitting* atau E_{pit} pada sampel yang dilapis PEO juga bergeser keatas atau lebih tinggi dibanding sampel Zr tanpa pelapisan, yang menunjukkan bahwa sampel Zr yang dilapis PEO mempunyai ketahanan terhadap korosi *pitting* lebih baik.



Gambar 6. Skematik kurva polarisasi anodik dan katodik lapisan PEO pada substrat paduan zirkonium

Pada sampel dengan ketebalan lapisan PEO sebesar 25 μm dan 70 μm memiliki kurva polarisasi yang hampir sama yaitu E_{corr} meningkat sekitar 1.5 V dibandingkan dengan paduan Zr. Ketika ketebalan lapisan meningkat hingga 240 μm , terjadi penurunan E_{corr} dan kenaikan i_{corr} . Hal ini menunjukkan bahwa ketahanan korosi dipengaruhi oleh ketebalan lapisan. Pada lapisan PEO terlalu tebal dimungkinkan adanya retak dan porositas yang mencapai substrat, hal ini juga terjadi pada paduan Al - Zn - Mg - Cu [48], dimana arus korosi meningkat dengan naiknya ketebalan lapisan. Lapisannya tebal dengan kekerasan tinggi dan modulus elastis relatif rapuh, yang mungkin membentuk beberapa retak. Dengan demikian ion Cl^- dalam larutan NaCl mudah masuk ke dalam lapisan di sepanjang celah. Karena itu, ketika menerapkan proses PEO pada paduan Zr untuk mendapatkan lapisan anti-korosi, maka perlu ditentukan ketebalan lapisan yang sesuai.

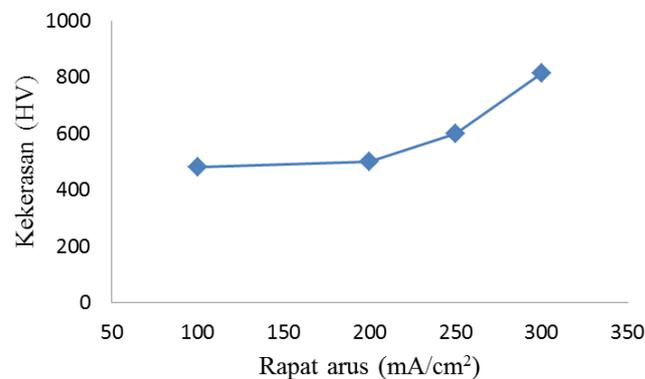
Karakterisasi korosi pada substrat zirkonium dan paduannya yang telah dilapis PEO dalam elektrolit berbeda [10,20,21,25,36,49] menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu lapisan PEO menurunkan arus dan laju korosi. Peneliti Li et. al menyatakan bahwa kenaikan konsentrasi elektrolit sodium silikat dapat meningkatkan ketahanan korosi pada substrat Zr-2. Lapisan yang terbentuk dalam elektrolit sodium silikat konsentrasi 56 g/L menunjukkan ketahanan korosi paling baik yaitu dengan rapat arus korosi $1,05 \times 10^{-8}$ A/cm² [40].

d. Kekerasan

Lapisan PEO pada substrat zirkonium dan paduannya meningkatkan nilai kekerasan permukaan [21,28,33,34] dan ketahanan aus [18,20,24]. Kekerasan lapisan PEO dengan ketebalan

40-50 μm mencapai 1500 HV, sedangkan kekerasan substrat Zr sekitar 200 – 300 HV. Pelapisan zirkonium dalam elektrolit Na_2SiO_3 12 g/l dan KOH 2 g/l, dan rapat arus 0,25 A/cm^2 meningkatkan kekerasan hingga mencapai 1000 HV [34]. Kekerasan lapisan ZrO_2 mempunyai nilai yang bervariasi antara 500 – 1000 HV. Profil kekerasan lapisan dari substrat hingga *outer layer* yang dipengaruhi oleh morfologi dan distribusi fasa m dan t- ZrO_2 .

Elektrolit yang digunakan dalam proses PEO pada substrat Zr akan mempengaruhi kekerasan lapisan. Peningkatan kekerasan lapisan PEO dengan campuran elektrolit pirofosfat dan silikat dapat mencapai 3-4 kali dibanding substrat Zr yaitu 549,9 HV, sedangkan elektrolit murni piropospat naik 1,5 – 2 kali dibanding substrat Zr yaitu 288,7 HV. Kekerasan substrat Zr-4 sebesar 180,8 HV [19]. Penggunaan elektrolit pospat dan piropospat tidak berpengaruh terhadap kekerasan lapisan. Peningkatan kekerasan pada campuran elektrolit silikat dan piropospat disebabkan oleh elektrolit silikat sebagai penstabil fasa t- ZrO_2 . Kecenderungan peningkatan kekerasan lapisan pada elektrolit silikat juga menunjukkan hal yang sama terhadap elektrolit aluminat [25] bahkan peningkatan kekerasannya jauh lebih tinggi meskipun ada faktor lain yang mempengaruhinya. Pada elektrolit aluminat dengan konsentrasi 0,5 M menghasilkan kekerasan hingga mencapai 1600 HV. Elektrolit aluminat pada proses PEO berperan sebagai penstabil fasa t- ZrO_2 dan juga adanya fasa alumina yang sangat keras dalam lapisan zirkonia.



Gambar 7. (color online) Pengaruh rapat arus terhadap kekerasan lapisan PEO substrat zirkonium

Rapat arus listrik baik DC maupun AC yang umum digunakan dalam proses PEO pada substrat zirkonium adalah dengan interval 50–300 mA/cm^2 [13,20,50,51]. Parameter rapat arus ini secara tidak langsung mempengaruhi kekerasan lapisan. Secara umum kenaikan rapat arus akan meningkatkan kekerasan lapisan. Semakin tinggi rapat arus maka kekerasan naik dari 500 hingga 900 HV seperti ditunjukkan pada Gambar 7. Kekerasan lapisan dengan rapat arus 100 mA/cm^2 hampir 3 kali lipat dari kekerasan substrat zirkonium. Peningkatan kekerasan yang diperoleh dari elektrolit silikat relatif lebih rendah dibanding elektrolit aluminat.

Teknologi pelapisan PEO pada substrat Zr-2 dan Zr-4 terus diupayakan untuk menghasilkan lapisan ZrO_2 tipis dengan morfologi lapisan yang rapat sehingga mempunyai ketahanan korosi dan termal yang tinggi. Elektrolit yang umum digunakan dalam proses PEO pada substrat Zr adalah sodium silikat, aluminat dan fosfat namun kecenderungannya digunakan jenis sodium silikat dan aluminat karena dapat menghasilkan komposisi fasa zirkonia tetragonal (t- ZrO_2) lebih tinggi. Elektrolit silikat dan aluminat digunakan dalam konsentrasi rendah dan tinggi. Konsentrasi tinggi yang telah dilakukan oleh peneliti adalah sekitar 56 g/l. Semakin tinggi konsentrasi elektrolit sodium silikat maka akan meningkatkan pembentukan

fasa t-ZrO₂ akan tetapi akan mempengaruhi derajat kristalin lapisan akibat adanya elemen Si yang terdeposisi berlebihan membentuk SiO₂ pada lapisan. Untuk itu pemilihan konsentrasi silikat atau aluminat yang kurang dari 56 g/l masih terus diupayakan guna menghasilkan lapisan lebih rapat, permukaan merata dengan porositas rendah dan dominan fasa t-ZrO₂ dibanding m-ZrO₂. Kecenderungan penelitian kedepan adalah dengan menggunakan campuran elektrolit sodium silikat dan aluminat. Fasa t-ZrO₂ lebih dominan pada *inner* maupun *outer layer* dibanding m-ZrO₂ akan menghasilkan sifat lapisan lebih baik yaitu kekerasan, keausan dan tahan korosi. Peranan elektrolit dalam modifikasi permukaan substrat dengan proses PEO sangat menentukan kualitas lapisan karena elektrolit berinteraksi langsung dengan substrat. Pembentukan fasa tetragonal dalam lapisan ZrO₂ juga dapat dipengaruhi oleh kandungan bahan aditif dalam elektrolit. Beberapa penelitian untuk meningkatkan kandungan fasa t-ZrO₂ adalah dengan menambahkan bahan aditif seperti CeO₂, Y₂O₃ dengan konsentrasi rendah. Bahan aditif tersebut merupakan penstabil fasa t-ZrO₂ sehingga fasa metastabil t-ZrO₂ tetap terbentuk pada suhu rendah.

KESIMPULAN

Proses pelapisan PEO terhadap substrat Zr-4 ditentukan oleh beberapa faktor yaitu rapat arus, jenis dan konsentrasi larutan, dan bahan penambah (aditif). Parameter tersebut dapat mempengaruhi ketebalan lapisan, morfologi dan komposisi fasa ZrO₂. Penentuan parameter yang tidak tepat terutama pada tegangan dan arus yang tinggi dapat menghasilkan lapisan yang kurang dense akibat adanya pori, dan *micro crack* yang berlebihan. Permasalahan yang masih dihadapi dalam pelapisan PEO pada substrat zirkonium dan paduannya adalah ketebalan lapisan yang tidak merata atau tidak homogen, morfologi lapisan pada *outer layer* masih banyak berpori dan retak, dan pengendalian komposisi fasa t-ZrO₂ pada *inner* dan *outer layer*. Struktur mikro dan morfologi permukaan lapisan menentukan karakteristik mekanik, kekerasan, tingkat keausan dan sifat korosinya. Pendekatan penyelesaian masalah untuk meningkatkan kualitas lapisan PEO yang diinginkan sesuai aplikasinya adalah dengan optimasi parameter proses PEO yaitu rapat arus, jenis elektrolit dan bahan penambah. Rapat arus listrik yang akan digunakan pada level agak tinggi yaitu sekitar 200–350 mA/cm² untuk dihasilkan pertumbuhan lapisan yang cepat. Jenis elektrolit yang dioptimalkan adalah elektrolit silikat dan aluminat dengan variasi konsentrasi tertentu, ditambah bahan aditif serbuk Y₂O₃ dan CeO₂ yang akan meningkatkan komposisi fasa t-ZrO₂.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan banyak terima kasih kepada Program Byresearch LIPI atas pendanaan pendidikan S3 di Ilmu Material UI.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Lee, Y., Lee, J. I., & NO, H. C. 2017. Mechanical analysis of surface-coated zircaloy cladding. *Nucl. Eng. Technol.*, 49 (5), 1031–1043.
- 2 Usui, T., Sawada, A., Amaya, M., Suzuki, A., Chikada, T., & Terai, T. 2015. SiC coating as hydrogen permeation reduction and oxidation resistance for nuclear fuel cladding. *J. Nucl. Sci. Technol.*, 52 (10), 1318–1322.
- 3 Velciu, L., Meleg, T., & Mihalache, M. 2007. Study of the hydride morphology in the candu reactor pressure tube modified by heat treatment. *Mater. Technol. - 4th Int. Conf. Mater. Manuf. Technol. MATEHN'06*, 23, 237–240.
- 4 Luscher, W. G., Gilbert, E. R., Pitman, S. G., & Love, E. F. 2013. Surface modification of Zircaloy-4 substrates with nickel zirconium intermetallics. *J. Nucl. Mater.*, 433 (1–

- 3), 514–522.
- 5 Kim, H. G., Yang, J. H., Kim, W. J., & Koo, Y. H. 2016. Development Status of Accident-tolerant Fuel for Light Water Reactors in Korea. *Nucl. Eng. Technol.*, 48 (1), 1–15.
 - 6 Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., & Dowey, S. J. 1999. Plasma electrolysis for surface engineering. *Surf. Coat. Technol.*, 122, 73–93.
 - 7 Anawati, Asoh, H., & Ono, S. 2018. Degradation behavior of coatings formed by the Plasma Electrolytic Oxidation technique on AZ61 magnesium alloys containing 0, 1 And 2 Wt% Ca. *Int. J. Technol.*, 9 (3), 622–631.
 - 8 Anawati, A., & Gumelar, M. D. 2018. Characterization of coatings formed on AZX magnesium alloys by plasma electrolytic oxidation. *AIP Conf. Proc.*, vol. 1964, no. May.
 - 9 Clyne, T. W., Troughton, S. C., Clyne, T. W., & Troughton, S. C. 2018. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals oxidation of various metals. *Int. Mater. Rev.*, 1–36.
 - 10 Simka, W., Sowa, M., Socha, R. P., Maciej, A., & Michalska, J. 2012. Anodic oxidation of zirconium in silicate solutions. *Electrochim. Acta.*, 104, 518–525
 - 11 Hussein, R. O., Northwood, D. O., & Nie, X. 2010. Coating growth behavior during the plasma electrolytic oxidation process. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, 28 (4), 766–773.
 - 12 Tsai, D. S., & Chou, C. C. 2018. Review of the soft sparking issues in plasma electrolytic oxidation. *Metals (Basel).*, 8 (2), 1–22.
 - 13 Lee, C., Kim, H., Seon, H., Hwan, M., & Kim, J. 2012. Micro / nanostructure evolution of zircaloy surface using anodization technique : Application to nuclear fuel cladding modification. *Appl. Surf. Sci.*, 258 (22), 8724–8731.
 - 14 Krishna, L. R., Madhavi, Y., Babu, P. S., Rao, D. S., & Padmanabham, G. 2019. Strategies for corrosion protection of non-ferrous metals and alloys through surface engineering. *Mater. Today Proc.*, 15, 145–154.
 - 15 Dyer, C. K. 1974. Electrolytic Rectification and Cathodic. *Technology*, 1 (C), 121–127.
 - 16 Wang, L., Hu, X., & Nie, X. 2013. Deposition and properties of zirconia coatings on a zirconium alloy produced by pulsed DC plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.*, 221, 150–157.
 - 17 Cheng, Y., Matykina, E., Skeldon, P., & Thompson, G. 2011. Characterization of plasma electrolytic oxidation coatings on Zircaloy-4 formed in different electrolytes with AC current regime. *Electrochim. Acta*, 56 (24), 8467–8476.
 - 18 Cheng, Y., Wu, F., Dong, J., Wu, X., & Xue, Z. 2012. Comparison of plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in silicate- and aluminate-based electrolytes and wear properties of the resulting coatings. *Electrochim. Acta*, 85, 25–32.
 - 19 Cheng, Y. L., & Wu, F. 2012. Plasma electrolytic oxidation of zircaloy-4 alloy with DC regime and properties of coatings. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)*, 22 (7), 1638–1646.
 - 20 Chen, Y., Nie, X., & Northwood, D. O. 2010. Investigation of Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings on a Zr – 2 . 5Nb alloy using high temperature / pressure autoclave and tribological tests. *Surf. Coat. Technol.*, 205 (6), 1774–1782.
 - 21 Malayoğlu, U., Tekin, K. C., Malayoğlu, U., & Belevi, M. 2019. Mechanical and electrochemical properties of PEO coatings on zirconium alloy. *Surf. Eng.*, 1–9.
 - 22 Wang, Y., Tang, H., Wang, R., Tan, Y., Zhang, H., & Peng, S. 2016. Cathodic voltage-

- dependent composition, microstructure and corrosion resistance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Zr-4 alloy. *RSC Adv.*, 6, (41), 34616–34624.
- 23 Anawati, Asoh, H., & Ono, S. 2016. Effect of alloying elements Al and Ca on corrosion resistance of plasma anodized Mg alloys. *AIP Conf. Proc.*, 1725.
 - 24 Cheng, Y., Cao, J., Peng, Z., Wang, Q., & Matykina, E. 2014. Wear-resistant coatings formed on Zircaloy-2 by plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes. *Electrochim. Acta*, 116, 453–466.
 - 25 Yan, Y., Han, Y., Li, D., Huang, J., & Lian, Q. 2010. Effect of NaAlO₂ concentrations on microstructure and corrosion resistance of Al₂O₃/ZrO₂ coatings formed on zirconium by micro-arc oxidation. *Appl. Surf. Sci.*, 256 (21), 6359–6366.
 - 26 Dehnavi, V. 2014. *Surface Modification of Aluminum Alloys by Plasma Electrolytic Oxidation*. The University of Western Ontario Supervisor.
 - 27 Hussein, R. O., Nie, X., & Northwood, D. O. 2010. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surf. Coatings Technol.*, 205 (6), 1659–1667.
 - 28 Wei, K., Chen, L., Qu, Y., Yu, J., & Jin, X. 2019. Tribological properties of microarc oxidation coatings on Zirlo alloy. *Surf. Eng.*, 35 (8), 692–700.
 - 29 Mohedano, M., Blawert, C., & M. L. Zheludkevich. 2015. *Silicate-based Plasma Electrolytic Oxidation (PEO) coatings with incorporated CeO₂ particles on AM50 magnesium alloy*. *Materials & Design*, 86, 735-744.
 - 30 Aliofkhaezai, M., Gharabagh, R. S., Teimouri, M., Ahmadzadeh, M., Darband, G. B., & Hasannejad, H. 2016. Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium. *J. Alloys Compd.*, 685, 376–383.
 - 31 Zou, Z., Xue, W., Jia, X., Du, J., Wang, R., & Weng, L. 2013. Effect of voltage on properties of microarc oxidation films prepared in phosphate electrolyte on Zr-1Nb alloy. *Surf. Coatings Technol.*, 222, 62–67.
 - 32 Sowa, M., & Simka, W. 2018. Effect of DC Plasma Electrolytic Oxidation on Surface Characteristics and Corrosion Resistance, *Materials (Basel)*, 11, 723.
 - 33 Yan, Y., Han, Y., & Huang, J. 2008. Formation of Al₂O₃ – ZrO₂ composite coating on zirconium by micro-arc oxidation. *Scr. Mater.*, 59, 203–206.
 - 34 Cengiz, S., & Gencer, Y. 2014. The characterization of the oxide based coating synthesized on pure zirconium by plasma electrolytic oxidation. *Surf. Coat. Technol.*, 242, 132–140.
 - 35 Lu, S., Lou, B., Yang, Y., Wu, P., Chung, R., & Lee, J. 2015. Effects of duty cycle and electrolyte concentration on the microstructure and biocompatibility of plasma electrolytic oxidation treatment on zirconium metal. *Thin Solid Films*, 596, 87–93.
 - 36 Xue, W., Zhu, Q., Jin, Q., & Hua, M. 2010. Characterization of ceramic coatings fabricated on zirconium alloy by plasma electrolytic oxidation in silicate electrolyte. *Mater. Chem. Phys.*, 120, 2–3, 656–660.
 - 37 Wang, Y.M., Feng, W., Xing, Y.R., Ge, Y.L., & Guo, L.X. 2018. Degradation and structure evolution in corrosive LiOH solution of microarc oxidation coated Zircaloy-4 alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Appl. Surf. Sci.*, 431, 2–12.
 - 38 Malinovschi, V., Marin, A., Negrea, D., Andrei, V., & Coaca, E. 2016. Tetragonal ZrO₂ phase stabilization in coating layers prepared on Zr-2.5%Nb alloy during plasma electrolytic oxidation in sodium aluminate electrolytes. *Mater. Res. Express*, 4, 11–14.
 - 39 Sandhyarani, M., Ashfaq, M., Arunnellaiappan, T., Selvan, M. P., Subramanian, S., & Rameshbabu, N. 2015. Effect of electrical parameters on morphology and in-vitro

- corrosion resistance of plasma electrolytic oxidized films formed on zirconium. *Surf. Coatings Technol.*, 269 (1), 286–294.
- 40 Li, N., Yuan, K., Song, Y., Cao, J., LijianXu, & Xu, J. 2020. Plasma electrolytic oxidation of Zircaloy-2 alloy in potassium hydroxide/sodium silicate electrolytes: The effect of silicate concentration. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.*
 - 41 Aliofkhazraei, M., Gharabagh, R. S., Teimouri, M., Ahmadzadeh, M., Darband, G. B., & Hasannejad, H. 2016. Ceria embedded nanocomposite coating fabricated by plasma electrolytic oxidation on titanium. *J. Alloys Compd.*, 685, 376–383.
 - 42 Apelfeld, A. V., Ashmarin, A. A., Borisov, A. M., Vinogradov, A. V., Savushkina, S. V., & Shmytkova, E. A. 2016. Formation of zirconia tetragonal phase by plasma electrolytic oxidation of zirconium alloy in electrolyte comprising additives of yttria nanopowder. *Surf. Coat. Technol.*, 328, 513-517.
 - 43 Sandhyarani, M., Rameshbabu, N., Venkateswarlu, K., Sreekanth, D., & Subrahmanyam, C. 2013. Surface morphology , corrosion resistance and in vitro bioactivity of P containing ZrO₂ films formed on Zr by plasma electrolytic oxidation, *J. Alloys Compd.*, 553, 324–332.
 - 44 Sukumaran, A., Sampatirao, H., Balasubramanian, R., Parfenov, E., Mukaeva, V., & Nagumothu, R. 2018. Formation of ZrO₂–SiC Composite Coating on Zirconium by Plasma Electrolytic Oxidation in Different Electrolyte Systems Comprising of SiC Nanoparticles. *Trans. Indian Inst. Met.*, 71 (7), 1699–1713.
 - 45 Kelly, J. R., & Denry, I. 2008. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dent. Mater.*, 24 (3), 289–298.
 - 46 Fabris, S., Paxton, A. T., & Finnis, M. W. 2002. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. *Acta Mater.*, 50 (20), 5171–5178.
 - 47 Setoyama, D., & Yamanaka, S. 2004. Phase diagram of Zr-O-H ternary system. *J. Alloys Compd.*, 370 (1–2), 144–148.
 - 48 Xue, W., Wang, C., Tian, H., & Lai, Y. 2007. Corrosion behaviors and galvanic studies of microarc oxidation films on Al-Zn-Mg-Cu alloy. *Surf. Coatings Technol.*, 201, 21 SPEC. ISS., 8695–8701.
 - 49 Li, J., Bai, X., Zhang, D., & Li, H. 2006. Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes at room temperature. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 7436–7441.
 - 50 Wang, S., Liu, X., Yin, X., & Du, N. 2019. Influence of electrolyte components on the microstructure and growth mechanism of plasma electrolytic oxidation coatings on 1060 aluminum alloy. *Surf. Coat. Technol.*, 125214.
 - 51 Cheng, Y., Matykina, E., Arrabal, R., Skeldon, P., & Thompson, G. E. 2012. Plasma electrolytic oxidation and corrosion protection of Zircaloy-4. *Surf. Coat. Technol.*, 206 (14), 3230–3239.