

## BAB II

### DASAR TEORI

#### 2.1. KOROSI AQUEOUS BAJA

Korosi merupakan proses yang dihasilkan dari reaksi antara material (logam atau paduan) dengan lingkungannya dimana menghasilkan degradasi pada material, baik secara kimiawi, elektrokimia, mekanik, dan metalurgi. Kebanyakan proses korosi bersifat elektrokimia, dimana larutan berfungsi sebagai elektrolit sedangkan anoda dan katoda terbentuk karena adanya *inhomogenitas* pada 1 material logam seperti perbedaan fasa atau 2 material logam yang berhubungan [3]. Reaksi elektrokimia pada proses korosi yaitu :

Reaksi oksidasi[2] :



Reaksi reduksi [2]



Beberapa faktor yang mempengaruhi proses korosi pada sistem aqueous antara lain [4] :

- Komponen ion larutan dan konsentrasinya
- pH (tingkat keasaman)
- Kadar oksigen
- Temperatur dan transfer panas

- Kecepatan (pergerakan fluida)

### 2.1.1 Pengaruh Ion Klorida terhadap Korosi Aqueous Baja

Korosi pada baja karbon antara lain dipengaruhi oleh konsentrasi ion agresif seperti ion klorida ( $\text{Cl}^-$ ) dan ion sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) serta pH. Konsentrasi ion klorida yang makin tinggi akan semakin meningkatkan kecenderungan terjadinya korosi [4].

Ion klorida kebanyakan bertindak sebagai ion triger atau ion agresif karena kemampuannya yaitu menghancurkan lapisan pasif pada permukaan baja karbon dan mempercepat laju korosinya. Selain itu, adanya ion sulfat juga mempengaruhi laju korosi, namun lebih kecil pengaruhnya dibandingkan ion klorida. Ion klorida bukan merupakan unsur alamiah yang terdapat dalam air, namun biasanya ditambahkan untuk mengontrol perkembangan organisme air. Ketika terlarut di dalam air, maka ion klorida akan berubah menjadi asam hipoklorit ( $\text{HClO}$ ) dan asam klorida ( $\text{HCl}$ ), yang mana akan menurunkan nilai pH [4].

Ion klorida dikenal memiliki efek perusak terhadap baja karbon. Kebanyakan ion tersebut memiliki kemampuan untuk terserap di permukaan logam dan berinterferensi membentuk lapisan pasif. Pitting merupakan jenis serangan utama yang terjadi akibat ion klorida. Area kecil dimana ion  $\text{Cl}^-$  terserap di permukaan logam merupakan daerah anodic menuju lapisan oksida pasif katodik yang luas. Ketika proses korosi mulai, reaksi hidrolisis ion logam dari reaksi anodic menyebabkan penurunan pH, yang mana menghambat perbaikan lapisan film dan mempercepat serangan. Baja karbon akan terkorosi di dalam air yang mengandung klorida terutama dalam bentuk korosi uniform dibandingkan dalam bentuk *localized attack* [4].

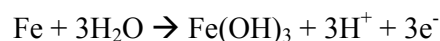
Dengan adanya sejumlah komponen tambahan seperti garam dapat mempengaruhi efek komponen lain yang ada di dalam sistem. Misalnya, ketergantungan laju korosi baja karbon terhadap konsentrasi ion klorida dapat menurunkan laju korosi di dalam larutan netral yang mengandung oksigen terlarut. Sebagai tambahan, dengan peningkatan konsentrasi garam maka kelarutan oksigen menurun sehingga menutupi efek ion klorida. Pengaruh ion klorida terhadap laju korosi tergantung kation larutan konsentrasi garam. Adanya

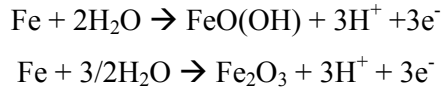
perbedaan peningkatan laju korosi pada larutan garam seperti *Lithium chloride* (LiCl), *Sodium chloride* (NaCl), dan *Potassium chloride* (KCl) dikarenakan perbedaan kelarutan oksigen pada masing-masing larutan garam. Jadi, pengaruh konsentrasi satu komponen dapat di pengaruhi oleh variabel lingkungan lainnya pada korosi aqueous [4].

### 2.1.2. Pengaruh pH terhadap Korosi Aqueous Baja

Seperti kita ketahui bahwa pada diagram pourbaix (Gambar 2.1) yang mempengaruhi proses korosi baja adalah potensial (volt) dan pH (tingkat keasaman). Semakin rendah pH ( $\text{pH} \leq 4$ ) maka kemungkinan logam tersebut untuk terkorosi semakin besar karena daerah logam terurai menjadi ion logam berada di lingkungan asam. Sedangkan pada daerah pH 4-10, laju korosi baja tidak tergantung dari pH, namun tergantung dari cepat lambatnya difusi oksigen ke permukaan logam. Pada daerah asam ( $\text{pH} \leq 4$ ) deposit besi oksida terlarut, pH akan menurun, dan baja kontak langsung dengan larutan. Sedangkan pada pH di atas 10, laju korosi akan berkurang sebab baja membentuk lapisan pasif di permukaannya [4].

Biasanya nilai pH pada air (elektrolit) dapat berbeda dengan pH aktual di permukaan logam tergantung dari reaksi yang terjadi di permukaan. Reduksi oksigen akan menghasilkan ion  $\text{OH}^-$  yang dapat meningkatkan nilai pH, namun di bawah deposit produk korosi nilai pH dapat ditekan. Ketika pH air (elektrolit) moderate ( $\text{pH} = 5$ ), korosi uniform merupakan serangan dominan yang akan semakin meningkat dengan penurunan pH. Pada pH 4 atau  $< 4$  maka lapisan oksida protektif terlarut dan terekspos di permukaan metal. Korosi akan semakin cepat terjadi karena kadar oksigen terlarut berkurang pada permukaan logam di pH rendah. Kedua reaksi yaitu evolusi hidrogen dan reduksi oksigen menjadi reaksi katodik. Pada peningkatan pH di atas 4, besi oksida terpresipitasi dari larutan ke bentuk deposit. Korosi uniform secara tiba-tiba menurun, namun di bawah deposit mulai terbentuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  di permukaan metal. Reaksi anodiknya adalah sebagai berikut [4].





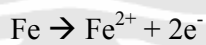
Deposit tersebut bersifat sebagai penahan difusi oksigen ke permukaan logam. Pada peningkatan pH, deposit oksida besi berubah dari sedikit bersifat adherent di pH 6 menjadi keras dan kuat pada pH > 8[4].

Pada kondisi asam kuat (pH < 5), besi atau baja karbon memperlihatkan ketergantungan kompleks laju korosi terhadap pH. Pada pH rendah, mekanisme korosi tidak hanya tergantung konsentrasi ion hidrogen, tetapi juga kehadiran ion-ion atau komponen larutan lainnya (total komponen yang ada dalam larutan) [4].

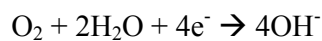
Mekanisme korosi baja pada HCl yaitu laju korosi tinggi pada semua konsentrasi asam di pH < 3. Adanya ion klorida berfungsi mempercepat laju korosi. Laju korosi meningkat dengan adanya konsentrasi ion hidrogen (penurunan pH) [4].

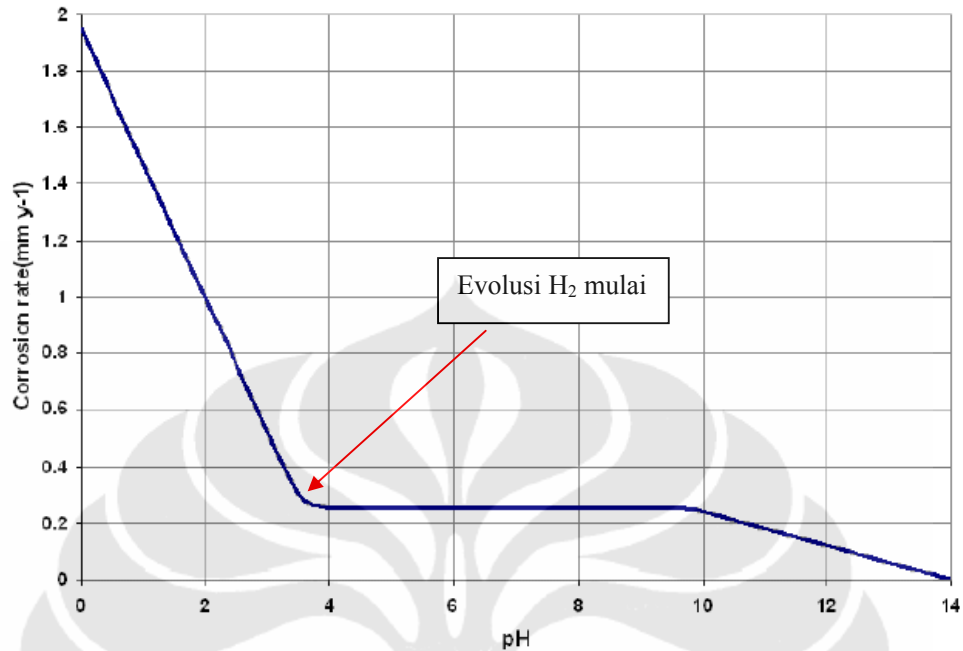
Mekanisme proses korosi berdasarkan variabel pH untuk baja yaitu laju korosi meningkat pada pH yang sangat rendah, laju korosi tidak tergantung pH pada range pH netral, laju korosi menurun dengan peningkatan pH, dan akhirnya laju korosi meningkat kembali pada pH yang sangat tinggi [4].

Pengaruh pH terhadap korosi pada baja di lingkungan air teraerasi [5] terlihat pada Gambar 2.1. Reaksi anodik baja karbon yaitu :



berlaku untuk semua pH. Namun, laju korosi bervariasi dan cenderung berubah pada reaksi reduksi di katodik. Pada *intermediate* range pH 4-10, deposit besi oksida porous muncul di sekeliling permukaan dan dipertahankan sekitar pH 9.5. Laju korosi mendekati konstan dan ditentukan dengan difusi pelarutan oksigen uniform melewati deposit pada intermediate range pH tersebut. Pada permukaan metal di bawah deposit, oksigen direduksi secara katodik dengan reaksi di larutan asam sebagai berikut [5.]:

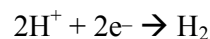




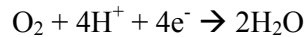
**Gambar 2.1 Pengaruh pH pada korosi aqueous baja, menggunakan HCl dan NaOH untuk mengontrol pH di dalam air yang mengandung oksigen terlarut [8]**

Difusi pelarutan oksigen mengontrol laju korosi pada level konstan di range pH 4-10. Dengan demikian, variabel metalurgi yang mempengaruhi reaksi anodik baja karbon tidak memberikan dampak terhadap laju korosi. Hal ini tidak berlaku untuk  $\text{pH} < 4$ , dimana reaksi katodik  $\text{H}^+$  di bawah kondisi aktivasi. Fasa karbida memperlihatkan *overvoltage* yang rendah (laju korosi lebih tinggi) untuk reduksi  $\text{H}^+$  [5].

Pada larutan yang lebih asam dengan  $\text{pH} < 4$  (ada oksigen terlarut), oksida akan terlarut dan proses korosi akan meningkat, mengarah pada reduksi  $\text{H}^+$ , reaksinya sebagai berikut [5]:



Ketiadaan deposit di permukaan metal dapat meningkatkan akses pelarutan oksigen, sehingga menyebabkan laju korosi baja meningkat. Pelarutan oksigen merupakan reaksi reduksi katodik dalam asam dengan penambahan oksigen terlarut berdasarkan reaksi yaitu [5] :



Sedangkan pada  $\text{pH} > 10$ , laju korosi rendah mengarah ke pembentukan film besi oksida dengan adanya pelarutan oksigen. Sedangkan pada  $\text{pH}$  di atas 14 tanpa adanya oksigen yang terlarut, laju korosi kemungkinan meningkat karena ion ferrite  $\text{HFeO}_2^-$  terbentuk. [5]

Pada range  $\text{pH}$  4-10, laju korosi tidak tergantung oleh  $\text{pH}$  yang dikontrol difusi oksigen. Sedangkan pada  $\text{pH} < 4$  evolusi hidrogen merupakan faktor pengontrol laju korosi. Sedangkan pada  $\text{pH} > 10$ , laju korosi menurun karena pasivasi di permukaan yang disebabkan oleh adanya oksigen dan alkalis [6].

Poin penting bahwa  $\text{pH}$  berpengaruh terhadap korosi baja karbon pada  $\text{pH}$  rendah bukan hal sederhana. Hal tersebut dikarenakan persamaan kinetic berhubungan dengan laju korosi. Selain itu, misalnya adanya ion tambahan seperti ion  $\text{Cl}^-$  kemungkinan meningkatkan timbulnya *localized attack* contohnya pitting, *crevice corrosion*, dan SCC (Stress Corrosion Cracking). Jadi, pengaruh variabel  $\text{pH}$  terhadap proses korosi sangatlah kompleks [7].

### **2.1.3. Pengaruh Oksigen Terlarut terhadap Korosi Aqueous Baja**

Efek oksigen terlarut terlihat pada Gambar 2.2 dimana laju korosi meningkat dari tahap awal sampai ke tahapan tertentu, lalu turun. Penurunan laju korosi tersebut mengarah kepada terbentuknya lapisan pasif di permukaan [5].

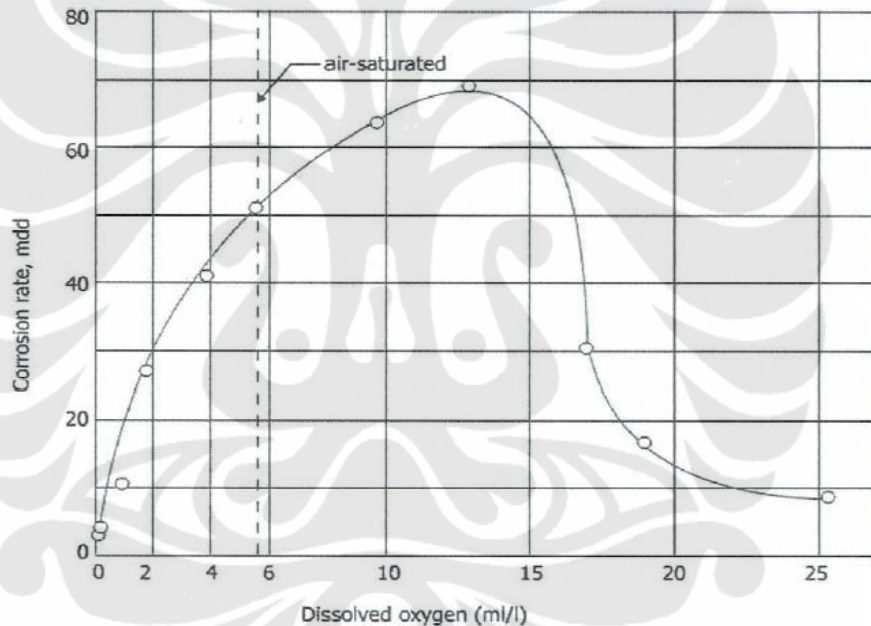
Proses korosi pada besi atau baja pada temperatur kamar membutuhkan oksigen terlarut pada larutan netral dan alkali seperti yang terlihat pada Gambar 2.2 Film protektif magnetite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) akan stabil tanpa kehadiran oksigen. Adanya proses agitasi ataupun stirring maka dapat meningkatkan transport pelarutan oksigen dan meningkatkan laju korosi [6].

Peningkatan temperatur awalnya meningkatkan laju korosi mencapai dua kali lipat dengan kenaikan temperatur setiap  $30^\circ\text{C}$ , namun pada temperatur  $> 80^\circ\text{C}$  solubility dari pelarutan oksigen dapat menurunkan laju korosi [6].

Perbedaan transport oksigen terlarut menghasilkan perbedaan sel differensiasi aerasi, yang akan menghasilkan korosi terlokalisasi pada permukaan besi atau baja pada temperatur kamar. Oksigen terlarut sering mempunyai variabel

access untuk tujuan berbeda pada permukaan yang lebih besar. pH yang lebih rendah terdapat di daerah anoda (di bawah deposit karat oksida) sedangkan di sekelilingnya merupakan daerah katoda (berpH tinggi) yang dihasilkan dari reaksi reduksi oksigen terlarut [9].

Apabila dibandingkan dengan logam nonferrous, seperti copper dan zinc, maka perilaku korosi pada baja karbon sedikit sensitif terhadap kualitas air. Hal ini sesuai dengan fakta bahwa produk dari reaksi anodik pada baja karbon bersifat tidak protektif. Laju korosi pada baja dikontrol oleh proses katodik, yaitu suplai oksigen terlarut [10].



**Gambar 2.2 Pengaruh oksigen terlarut pada korosi baja karbon rendah (*mild steel*) di air destilasi (temperatur 25°C dan perendaman 48 jam) yang mengandung 165 ppm CaCl<sub>2</sub> [6]**

#### 2.1.4. *Hardwater*

Faktor-faktor yang mempengaruhi terbentuknya scale pada *hardwater* [3], [20] antara lain :

❖ Tekanan parsial CO<sub>2</sub> dan oksigen yang terlarut

Dengan bertambahnya konsentrasi CO<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub> maka reaksi akan lebih mengarah ke kiri karena larutan akan menjadi lebih asam (pH menurun) dan menghasilkan penurunan deposit CaCO<sub>3</sub>. Atau dengan kata lain semakin banyak CO<sub>2</sub> dan O<sub>2</sub> yang terlarut maka pH larutan akan menurun dan akan mempercepat terjadinya korosi.

❖ Temperatur

CaCO<sub>3</sub> *scale* (scale kalsium karbonat) akan menjadi kurang larut apabila temperature dinaikkan. Atau dengan kata lain, kelarutan CaCO<sub>3</sub> menurun dengan peningkatan temperature dan cenderung menghasilkan pembentukan deposit CaCO<sub>3</sub> pada daerah yang temperaturnya tinggi [3]. Jadi, semakin tinggi temperature maka scale CaCO<sub>3</sub> akan lebih mungkin terbentuk. Hal ini apabila terjadi pada permukaan *heat exchanger* maka menghasilkan overheating pada sistemnya [10].

❖ pH larutan

Dengan menurunnya pH maka kelarutan dari senyawa besi karbonat (Fe<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) akan naik sehingga kemungkinan untuk terjadinya scale akan berkurang [2]. Dan sebaliknya dengan pH yang semakin meningkat maka dapat mempercepat *dissosiasi* ion bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) menjadi ion karbonat (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>). Jadi, dengan semakin meningkatnya pH maka kecenderungan untuk terbentuknya scale semakin tinggi [10].

❖ Garam yang terlarut

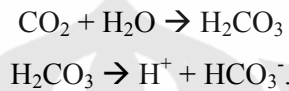
Kelarutan dari CaCO<sub>3</sub> akan menurun seiring dengan kenaikan dari garam yang terlarut sehingga kemungkinan untuk terjadi scale menjadi menurun.

Jadi, secara umum kemungkinan untuk terjadi scale CaCO<sub>3</sub> antara lain :

- naik seiring dengan peningkatan temperatur
- naik seiring dengan penurunan tekanan parsial CO<sub>2</sub>
- naik jika pH naik
- naik jika garam yang terlarut sedikit

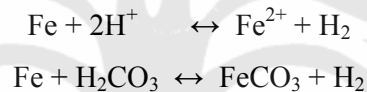


*Hard water* yang mengandung calcium terlarut dan kation magnesium tinggi sedikit bersifat korosif karena adanya pembentukan film karbonat protektif di permukaan baja. CO<sub>2</sub> terlarut di air membentuk asam karbonat (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dan terjadi peningkatan pH dengan adanya disosiasi membentuk H<sup>+</sup> dan ion bikarbonat (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), reaksinya sebagai berikut [5]:

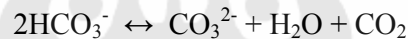


Dari persamaan reaksi tersebut dapat dilihat bahwa terjadi peningkatan pH.

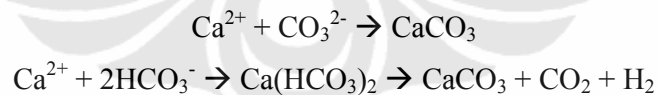
Asam karbonat yang dihasilkan akan bereaksi dengan logam besi, reaksinya adalah sebagai berikut [[5]:



Setelah terbentuk lapisan protektif FeCO<sub>3</sub> akan terbentuk scale alkali. Scale alkali terjadi karena dekomposisi thermal dari ion bikarbonat yang ada di air.



Ion karbonat bereaksi dengan ion Ca<sup>2+</sup> membentuk film calcium carbonate (CaCO<sub>3</sub>) yang tidak terlarut di permukaan pada larutan alkali, reaksinya sebagai berikut [5]:



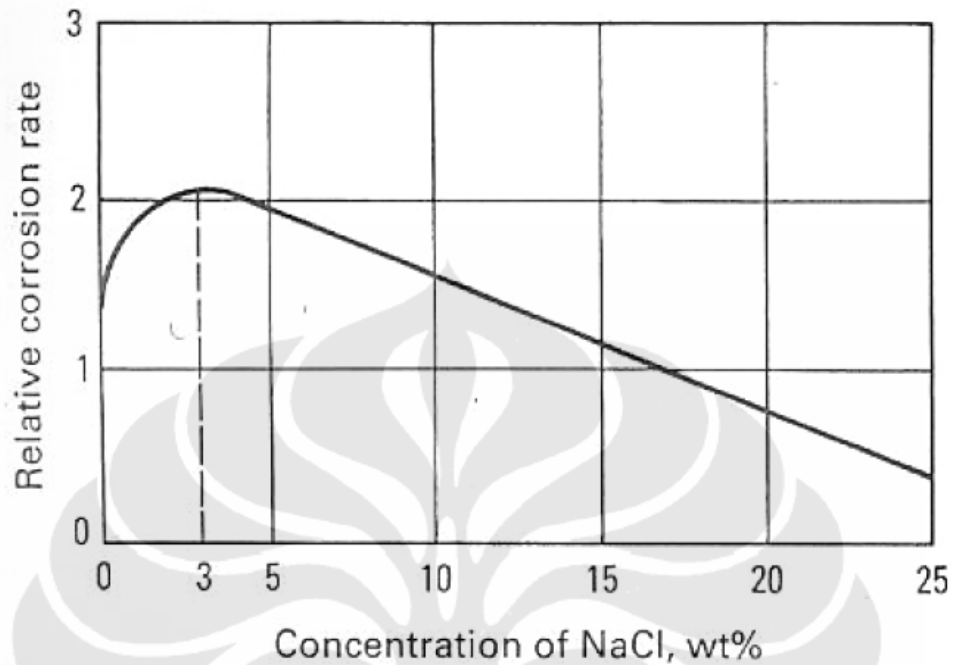
Scale CaCO<sub>3</sub> yang terbentuk dapat mengurangi proses korosi di permukaan baja karena lapisan scale tersebut berfungsi sebagai penahan difusi yang dapat menurunkan laju reduksi oksigen terlarut. Jadi, scale merupakan lapisan protektif yang menghambat terjadinya proses korosi baja karbon. CaCO<sub>3</sub> merupakan bentuk lapisan pelindung yang tergantung dari antara lain tekanan parsial CO<sub>2</sub>, temperatur, pH, jumlah garam yang terlarut, konsentrasi ion bikarbonat, konsentrasi Ca<sup>2+</sup>, aliran fluida, sifat material, dan sifat kimia air [5].

Ion *hardness* seperti  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  serta ion-ion lainnya terinhibisi dan akan mengurangi korosi karena adanya pembentukan film karbonat protektif di permukaan baja, namun adanya ion  $\text{Cl}^-$  dan sulfat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) bersifat berkebalikan dengan ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{Mg}^{2+}$  dan akan meningkatkan laju korosi. Keagresifan air (elektrolit) karena adanya ion tersebut dapat dikurangi dengan peningkatan ion-ion *hardness*. Jadi, antara proses korosi dan pembentukan scale (*scaling*) merupakan fenomena yang saling bertentangan [10].

Pada air yang mengandung ion  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{HCO}_3^-$  (ion bikarbonat) tinggi, maka film  $\text{CaCO}_3$  kemungkinan dapat terbentuk dan dapat digunakan untuk proteksi terhadap korosi baja apabila kandungannya dapat dikontrol. Untuk memprediksi pembentukan film  $\text{CaCO}_3$  maka digunakan *Langelier Saturation Index (LSI)* dengan memasukkan variabel konsentrasi  $\text{Ca}^{2+}$ , konsentrasi  $\text{HCO}_3^-$ , pH, dan temperatur. Pada *fresh water* dengan range pH normal (range pH 4-10) maka ion bikarbonat ( $\text{HCO}_3^-$ ) lebih dominan dibandingkan ion karbonat ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). Dengan semakin meningkatnya konsentrasi  $\text{Ca}^{2+}$  dan  $\text{HCO}_3^-$  yang terlarut maka kecenderungan pembentukan scale  $\text{CaCO}_3$  semakin mudah [10].

#### **2.1.5. Sodium Klorida**

Garam tidak cukup besar mengubah nilai pH karena sifatnya yang terlarut di dalam air. Contoh umumnya yaitu sodium klorida ( $\text{NaCl}$ ) yang melimpah di air laut, air payau, tubuh mamalia, dll. Skema pengaruh konsentrasi  $\text{NaCl}$  terhadap laju korosi baja pada larutan teraerasi di temperatur kamar terlihat pada Gambar 2.3. Peningkatan awal laju korosi disebabkan karena peningkatan konduktivitas larutan. Konduktivitas yang rendah hanya menyebabkan reaksi anodik cenderung untuk membatasi reduksi oksigen pada katoda. Konduktivitas yang lebih tinggi akan menghasilkan polarisasi yang lebih rendah dengan arus korosi yang lebih tinggi antara anoda dan katoda. Namun demikian, semakin tinggi kelarutan garam maka akan menurunkan kelarutan oksigen, dan laju korosi akan menurun setelah melewati nilai maksimumnya seperti 3 wt %  $\text{NaCl}$ . Garam-garam alkali lainnya seperti  $\text{KCl}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaBr}$ , dll akan memberikan efek yang kurang lebih sama dengan  $\text{NaCl}$  [5].



**Gambar 2.3 Pengaruh konsentrasi NaCl terhadap korosi baja pada larutan aerasi**  
[5]

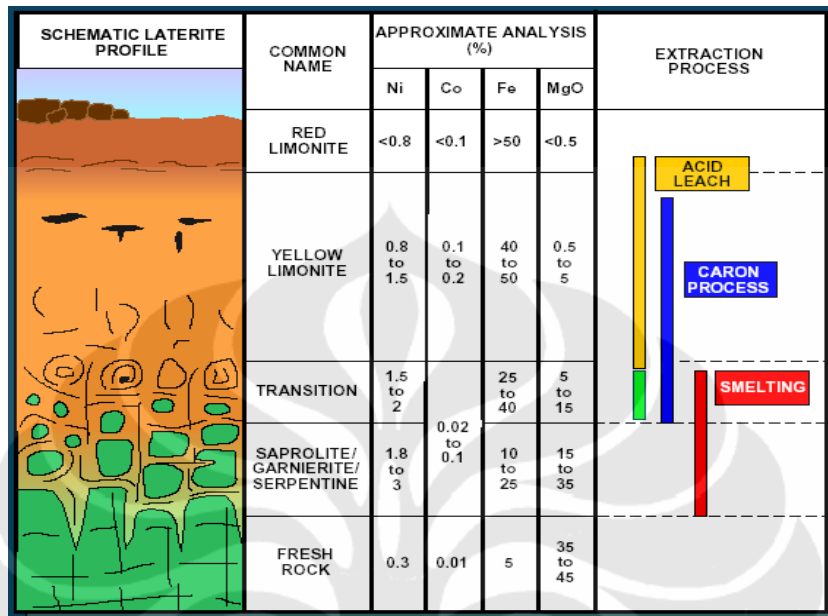
## **2.2. BAJA LEMBARAN DARI SPONGE BIJIH BESI LATERITE**

Baja lembaran dari sponge bijih besi laterite, sesuai dengan namanya menggunakan salah satu material yang banyak terdapat di Indonesia yaitu mineral laterite. Mineral laterite terdiri dari :

1. Red Limonit
2. Yellow limonit
3. Saprolit, garnelit dan serpentin

Pada bijih saprolit / garnierit / serpentin kandungan nikel terbesar mencapai 3 % sedangkan kandungan Fe bisa mencapai lebih dari 50% pada bijih limonit [11].

Bijih laterite karena memiliki kandungan Fe yang cukup tinggi (sekitar 50 %) maka digunakan sebagai bahan baku pembuatan baja dalam negeri pengganti mineral bijih besi yang diimpor dari beberapa negara seperti Swedia, India, dan lain-lain. Bijih laterite memiliki pengotor dari unsur nikel (Ni) dan kobalt (Co). Unsur Ni, Co, dan Cr sebenarnya dibutuhkan untuk meningkatkan kekuatan baja.



**Gambar 2.4 Profil laterit pada umumnya[11]**

Tetapi, jumlah ketiga unsur tersebut dapat mempersulit pembuatan baja berbentuk lempengan[11].

Baja lembaran dari sponge bijih besi laterite merupakan produk baru dari PT Krakatau Steel (KS). Pemrosesan baja ini menggunakan material dalam negeri seperti bahan baku berupa mineral laterite (pasir besi) dari Pulau Kalimantan dan karbon sebagai bahan baku peleburan electric arc furnaceny. Oleh karena itu baja dari sponge bijih laterite ini sering disebut dengan baja merah putih. Baja lembaran sebagai produk baru dari PT Krakatau Steel sudah diaplikasikan pada *roof* (atap) dari Jembatan TekSas penghubung Fakultas Teknik dan Fakultas Sastra Universitas Indonesia.

### 2.3. BAJA DAN PADUAN

Pengaruh dari beberapa unsur paduan pada baja tahan karat cuaca dan baja karbon antara lain sebagai berikut [12] :

➤ Fosfor

Berfungsi untuk meningkatkan mampu mesin, kekuatan dan kekerasan baja, namun menurunkan keuletan dan ketangguhan. Fosfor juga ditambahkan ke

dalam baja untuk meningkatkan ketahanan korosi. Dengan adanya tambahan fosfor yang dikombinasikan dengan paduan tembaga maka dapat meningkatkan ketahanan metal terhadap korosi atmosferik, tetapi dengan level paduan > 0.1 wt % maka dapat menurunkan mechanical properties dari material.

➤ Kromium (Cr)

Kromium merupakan salah satu elemen yang paling penting dalam membuat lapisan pasif sehingga apabila ditambahkan ke dalam baja maka dapat memperbaiki ketahanan terhadap korosif dan oksidatif baja karbon. Elemen lain dapat meningkatkan kemampuan kromium dalam membentuk atau mempertahankan lapisan pasif terutama pada lingkungan yang mengandung ion Cl<sup>-</sup>, tapi tidak ada elemen lain yang dapat membentuk lapisan pasif tanpa kehadiran kromium. Jadi, kromium mempunyai pengaruh yang bermanfaat untuk menurunkan laju korosi material. Kromium juga merupakan salah satu unsur penstabil *ferrite*.

Unsur Cr sebagai unsur utama pembentuk lapisan pasif yang memiliki pengaruh besar terhadap nilai-nilai  $E_{pit}$  dan sifat kepasifan suatu material dimana Cr dalam lingkungan air laut akan membentuk lapisan pasif berupa kromium oksida (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) terutama jika kandungannya > 12.5 %. Semakin tinggi kandungan Cr maka kemampuan untuk membuat lapisan oksida protektif Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akan semakin tinggi.

Pada baja, kromium berperan untuk memperbaiki ketahanan korosifnya. Unsur ini juga berfungsi penstabil *ferrite* pada *ferritic stainless steel*.

➤ Nikel (Ni)

Nikel umumnya ditambahkan sebagai paduan sebesar 1-4 %. Unsur ini merupakan penstabil *austenite*. Adapun efek penambahan Ni secara umum yaitu :

- Meningkatkan ketahanan korosi secara umum terutama korosi pitting jika digunakan bersama-sama dengan kromium sebagai paduan.
- Merupakan penstabil fasa *austenite*.
- Ni yang larut dalam *ferrite* dapat meningkatkan kekerasan, kekuatan, dan ketangguhan tanpa menurunkan keuletan
- Meningkatkan mampu bentuk dan mampu las
- Meningkatkan mampu keras (*hardenability*)

- Meningkatkan ketahanan impak dari baja pada temperatur sangat rendah  
Nikel juga akan sangat baik dalam memberikan efek repasifikasi (*repairing*), terutama dalam lingkungan korosif. Paduan ini dapat menurunkan laju korosi, tetapi biasanya lebih kecil kandungannya dibandingkan paduan yang lainnya karena harganya sangat mahal.

➤ Tembaga (Cu)

Paduan tembaga normalnya ditambahkan dalam paduan sebesar 0.15 – 0.25 %. Penambahan unsur ini umumnya tidak akan terlalu mempengaruhi kurva polarisasi anodik. Namun, unsur tersebut akan memudahkan proses katodik dimana Cu mereduksi polarisasi anodik sehingga baja tetap berada pada daerah pasif di lingkungan yang oksidatif. Atau dengan kata lain, dengan adanya unsur Cu pada suatu metal khususnya baja maka dapat meningkatkan ketahanan korosi dari material tersebut terutama terhadap lingkungan atmosferik.

Paduan tembaga memang sangat bermanfaat untuk meningkatkan ketahanan korosi baja terhadap kondisi atmosferik, tetapi bukan untuk ketahanan korosi di kondisi *fresh water*. Hal tersebut disebabkan karena film *adherent* kompak  $Cu_2O$  tidak terbentuk di bawah kondisi terendam air tanpa adanya *dry cycle* [10].

➤ Cobalt

Dengan adanya unsur Co pada baja maka dapat meningkatkan ketahanan korosi dari baja tersebut. Sedangkan dengan adanya paduan Cr dan Cu dapat mempromosikan pembentukan lapisan karat protektif lebih banyak sehingga dapat meningkatkan ketahanan korosi dalam kondisi *aqueous* sama baiknya dengan kondisi aplikasi di atmosferik [13].

➤ Aluminium

Unsur ini umumnya digunakan sebagai deoksidator aktif yang penting dalam pembuatan baja. Biasanya unsur ini digunakan untuk mengontrol perbesaran ukuran butir.

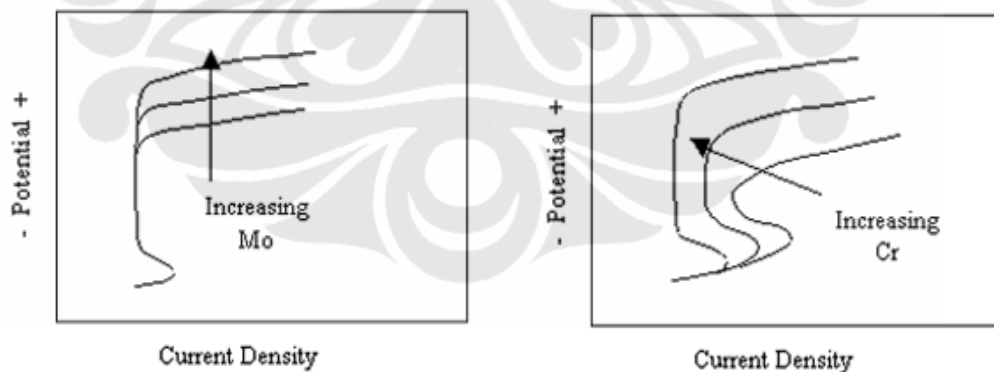
➤ Molybdenum

Molybdenum seperti juga kromium merupakan salah satu unsur yang dapat menstabilkan struktur *ferrite*. Unsur ini umumnya ditambahkan dalam paduan sebesar 0.1-0.4 %. Molybdenum dengan adanya kromium akan sangat

efektif dalam menstabilkan lapisan pasif dalam lingkungan yang mengandung ion klorida. Molybdenum terutama akan sangat efektif dalam meningkatkan ketahanan terhadap pembentukan korosi sumuran dan korosi celah.

Molybdenum seperti juga kromium merupakan salah satu unsur yang dapat menstabilkan struktur *ferrite*. Molybdenum dengan adanya kromium akan sangat efektif dalam menstabilkan lapisan pasif di lingkungan yang mengandung ion-ion klorida. Hal itu disebabkan karena Molybdenum membentuk larutan padat dengan *Kromiumoksihidroksida*. Selain itu Molybdenum, yang berada dalam lapisan pasif dengan bilangan oksidasi +6 (*molybdenum trioksida* dan *ferrous molybdat*) dan +4 (*molybdenum dioksida* dan *molybdenum oksihidroksida*) di larutan yang mengandung ion klorida akan mampu membentuk senyawa klorida kompleks yang tidak akan larut dalam dasar sumuran. Hal ini akan menyebabkan ion-ion klorida lainnya tidak dapat berpenetrasi ke dalam baja. Molybdenum terutama akan sangat efektif dalam meningkatkan ketahanan terhadap pembentukan korosi sumuran dan korosi celah [14].

Pengaruh unsur molybdenum dan kromium terhadap kestabilan lapisan pasif yaitu dapat membentuk dan menstabilkan lapisan pasif dari baja. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2.5 berikut ini :



**Gambar 2.5. Pengaruh unsur Cr dan Mo terhadap pembentukan lapisan pasif [14]**

## 2.4. KARAKTERISTIK KARAT BAJA

Baja murni terdiri atas logam berwarna putih-perak, tangguh, dan kuat. Baja tersebut melebur pada temperatur 1535°C. Pada aplikasi jarang sekali menggunakan baja murni, biasanya baja yang digunakan mengandung sejumlah grafit dan elemen paduan lainnya. Unsur paduan tersebut berperan dalam meningkatkan mechanical properties dari baja [15].

Besi membentuk dua deret garam yang penting [15], yaitu :

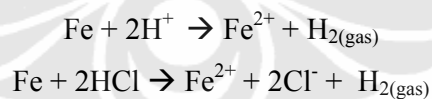
- ❖ Garam besi (II) oksida yang diturunkan dari besi (II) oksida (FeO)

Dalam kondisi larutan *aqueous* , garam besi tersebut mengandung kation  $\text{Fe}^{2+}$  dan berwarna sedikit hijau. Ion  $\text{Fe}^{2+}$  (ion besi II) dapat dengan mudah dioksidasi menjadi ion  $\text{Fe}^{3+}$  (ion besi III) dalam suasana netral, basa, atau bahkan dalam kondisi atmosfer yang mengandung oksigen tinggi.

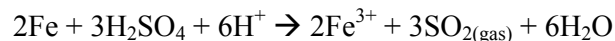
- ❖ Garam besi (III) oksida yang diturunkan dari besi (III) oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )

Garam ini bersifat lebih stabil dibandingkan garam besi (II). Dalam kondisi *aqueous*, kation dari  $\text{Fe}^{3+}$  berwarna kuning muda, jika larutan mengandung klorida, maka warna kuning yang dihasilkan di permukaannya semakin kuat.

Baja dapat dilarutkan menjadi ion  $\text{Fe}^{2+}$  dan  $\text{Fe}^{3+}$  dengan menambahkan asam klorida encer atau pekat dan asam sulfat encer. Reaksi antara baja dengan asam klorida menghasilkan garam-garam besi (II) dan gas hidrogen, reaksinya yaitu :



Sedangkan reaksi antara asam sulfat panas dan baja menghasilkan ion-ion besi (III) dan belerang dioksida. Reaksinya sebagai berikut :



Selain itu, endapan putih besi (II) hidroksida ( $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) apabila bereaksi dengan atmosfer maka mudah bereaksi dengan oksigen yang pada akhirnya menghasilkan besi (III) hidroksida yang berwarna coklat-kemerahan. Pada kondisi biasa,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  tampak seperti endapan hijau kotor.

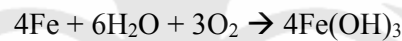


## 2.5. PASIVASI

Fenomena pasivasi terjadi ketika suatu logam baja dan paduannya membentuk lapisan film oksida tipis protektif pada permukaannya. Banyak jenis logam memiliki ketahanan korosi yang baik dengan mengandalkan lapisan pasif dari dirinya sendiri untuk melindungi terhadap proses korosi selanjutnya.

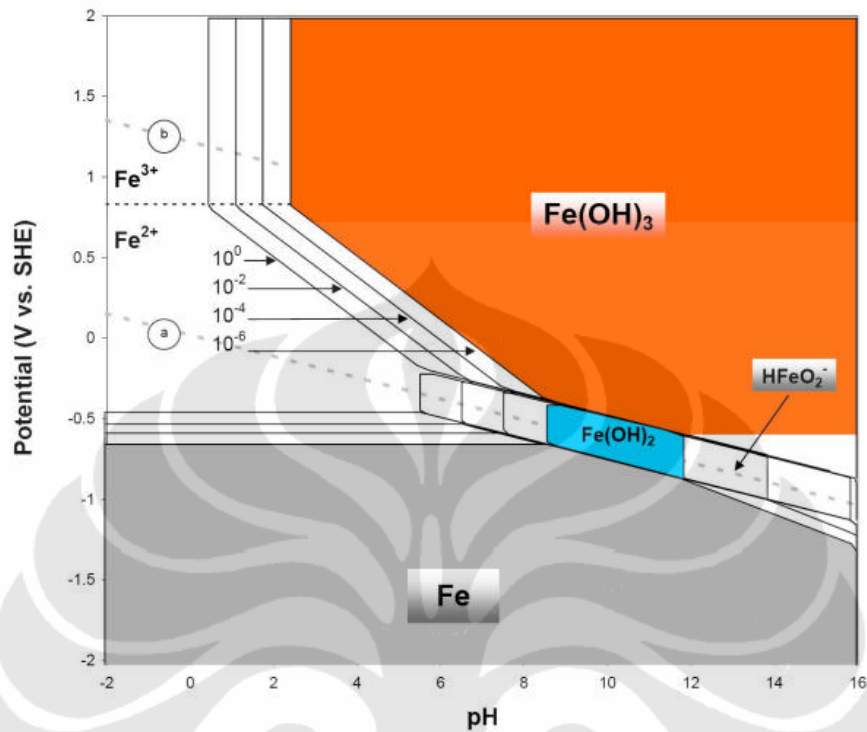
Pasivasi didefinisikan sebagai suatu kondisi dimana dengan pembentukan lapisan film tipis pada permukaan material dalam keadaan oksidasi dengan polarisasi anodik tinggi dapat meningkatkan ketahanan korosi material [16].

Lapisan pasif walaupun bersifat protektif, namun mudah rusak oleh ion-ion agresif seperti  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$ . Lapisan pasif pada baja biasanya berupa deposit besi oksida seperti  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Reaksi pembentukannya sebagai berikut [16] :



Daerah dimana logam akan bersifat pasif dapat terlihat dari diagram Pourbaix Fe pH vs tegangan pada Gambar 2.6 berikut ini :

Lapisan pasif akan menurunkan laju korosi karena sifatnya yang stabil dan kerapatannya tinggi, namun dengan kehadiran ion-ion agresif seperti  $\text{Cl}^-$  dan  $\text{SO}_4^{2-}$ , lapisan pasif mudah rusak oleh ion tersebut dan material bersifat transpasif sehingga laju korosinya naik kembali [16].



Gambar 2.6 Diagram E vs pH besi atau baja di temperatur 25°C (77°F) di air [17]

## 2.6. METODE PENGUKURAN WEIGHT LOSS

Standar pengujian weight loss menggunakan standar ASTM G1-03 dan G31-72. Metode ini merupakan metode yang digunakan untuk menentukan laju korosi. Metode kehilangan berat ini biasanya diaplikasikan di laboratorium ataupun di lapangan.

Prinsip dasar pengujian ini yaitu dengan menghitung pengurangan berat yang terjadi pada suatu sampel yang telah ditimbang (*coupon*) lalu direndam pada larutan selama beberapa waktu. Setelah perendaman, sampel dibersihkan dengan zat pickling untuk membersihkan produk korosinya dan dilanjutkan dengan penimbangan sampel kembali dan akhirnya didapatkan data berat sampel sesudah perendaman. Pengurangan berat yang terjadi kemudian dikonversikan menjadi suatu laju korosi dalam bentuk satuan mpy dengan memperhitungkan pengurangan berat (gram), luas permukaan yang terendam (cm<sup>2</sup>), waktu perendaman (jam), dan massa jenis (gr/cm<sup>3</sup>) [16].

$$\text{Laju korosi (mpy)} = \frac{KW}{DAT} \dots \dots \dots (2.1)$$

dimana :

K = konstanta ( $3.45 \times 10^6$ )

Untuk setiap satuan laju korosi mpy (mills per year)

W = pengurangan berat (gram)

D = massa jenis ( $\text{gr/cm}^3$ )

A = luas permukaan yang terendam ( $\text{cm}^2$ )

T = waktu perendaman (jam)

## 2.7. INDEKS KOROSIFITAS

Merupakan ukuran untuk menentukan korosifitas lingkungan air (*aqueous*). Terdapat berbagai macam indeks korosifitas air, namun yang sering digunakan ialah Indeks Korosifitas Langelier (LI) dan Indeks Korosifitas Ryznar (RI) yang keduanya saling melengkapi. Untuk menghitung kedua indeks tersebut diperlukan data, yaitu :

- o alkalinitas
- o konsentrasi kation dan anion (contoh :  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , dan  $\text{Cl}^-$ )
- o pH aktual
- o temperatur

### 2.7.1. Indeks Korosifitas Langelier (LI)

Kecenderungan agar kalsium karbonat mengendap sehingga dapat meningkatkan ketahanan korosi pada *fresh water* diukur dengan Langelier Saturation Index (LI) [3].

Rumus empiris LI adalah sebagai berikut [3] :

$$LI = \text{pH} - \text{pH}_s \dots \dots \dots (2.2)$$

dimana :

pH = pH aktual dalam air

$\text{pH}_s$  = pH air dimana air dalam keadaan setimbang dengan padatan  $\text{CaCO}_3$  (pH saturation)

Interpretasi dari hasil perhitungan :

$LI > 0 \rightarrow$  scale terbentuk dan kemungkinan endapan  $\text{CaCO}_3$  muncul. Adanya endapan  $\text{CaCO}_3$  dapat mengurangi proses korosi

$LI = 0 \rightarrow$  ambang batas dimana scale dapat terbentuk. Kualitas dari air, perubahan temperatur, dan penguapan dapat mengubah index

$LI < 0 \rightarrow$  tidak akan terbentuk scale, air akan melarutkan  $\text{CaCO}_3$

LI merupakan model kesetimbangan yang diturunkan dari konsep teoritis kesetimbangan kimia dan memberikan indikator derajat saturasi air terhadap  $\text{CaCO}_3$ . Indeks ini merupakan pendekatan konsep saturasi menggunakan variabel utama pH dan dapat diinterpretasikan sebagai perubahan pH yang dibutuhkan untuk membawa air ke dalam kesetimbangan [5].

### 2.7.2 Indeks Korosifitas Ryznar (RI)

Metode Ryznar memiliki dasar yang sama dengan metode Langelier. Hanya pada metode Ryznar berusaha untuk menjelaskan hubungan antara derajat saturasi  $\text{CaCO}_3$  dengan pembentukan endapan  $\text{CaCO}_3$ .

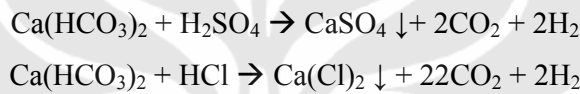
Air tidak sadah (*softwater*) bersifat korosif dan mempunyai nilai LI yang negatif. Lingkungan dapat ditambahkan dengan  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  atau  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  atau bahkan keduanya untuk menambah nilai LI agar menjadi positif sehingga air tersebut bersifat kurang korosif [4].

LI yang tepat yaitu bernilai +0.5, jika lebih tinggi dari nilai tersebut menyebabkan pendeposisian  $\text{CaCO}_3$  berlebih dan menyebabkan terbentuknya scale.

**Tabel 2.1. Prediksi karakteristik air [4]**

Index		Tendency of Water
LSI	RSI	
2	< 4	Heavy scale forming, non aggressive
0.5	5 s/d 6	Slightly scale forming and mildly aggressive
0	6-6.5	Balanced or at $\text{CaCO}_3$ saturation
-0.5	6.5-7	Non scaling and slightly aggressive
-2	>8	Unsaturated, very aggressive

Tabel 2.1 hanya mengindikasikan kemungkinan terbentuknya deposit  $\text{CaCO}_3$  atau tidak, bukan kecepatan atau kapasitas deposisi  $\text{CaCO}_3$ . Pembentukan kalsium karbonat dapat dikontrol dengan penambahan asam atau zat kimia tertentu untuk menginhibisi pembentukan  $\text{CaCO}_3$  atau memodifikasi kisi kristal. Biasanya menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (asam sulfat),  $\text{HCl}$ , atau asam sulfamida ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ). Tambahan asam memproduksi garam yang lebih mudah terlarut dibandingkan  $\text{CaCO}_3$ . Garam tersebut dapat mencapai tingkat jenuh dan harus dikontrol untuk mencegah presipitasi pada permukaan transfer panas [4].



Rumus empiris RI adalah sebagai berikut [16] :

$$\text{RI} = 2 \text{pH}_s - \text{pH} \dots \dots \dots (2.3)$$

dimana :

$\text{pH}$  = pH aktual dalam air

$\text{pH}_s$  = pH air dalam kesetimbangan dengan padatan  $\text{CaCO}_3$  (pH saturation)

Nilai  $\text{pH}_s$  untuk kedua rumus empiris **LI** dan **RI** ditentukan melalui rumus [16] :

$$\text{pH}_s = (9.3 + A + B) - (C + D) \dots \dots \dots (2.4)$$

Keterangan :

$$A = \{\log \text{TDS (mg/l atau ppm)} - 1\} / 10$$

$$B = -13.2 \log (T(^{\circ}\text{C}) + 273) + 34.55$$

$$C = \log (\text{ion Ca}^{2+} \text{ dan ion Mg}^{2+} \text{ (mg/l atau ppm)}) - 0.4$$

$$D = \log \text{ total alkalinitas (ion CO}_3^{2-} \text{ dan ion HCO}_3^-) \text{ (mg/l atau ppm)}$$

Interpretasi dari hasil perhitungan :

$\text{RI} < 5.5 \rightarrow$  Heavy scale akan terbentuk

$5.5 < \text{RI} < 6.2 \rightarrow$  Scale akan terbentuk

$6.2 < \text{RI} < 6.8 \rightarrow$  Air bersifat netral

$6.8 < \text{RI} < 8.5 \rightarrow$  Pembentukan kalsium karbonat tidak mengarah pada pembentukan lapisan inhibitor korosi protektif. Artinya air bersifat sedikit korosif

$\text{RI} > 8.5 \rightarrow$  Air bersifat sangat korosif