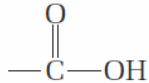


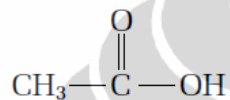
BAB II DASAR TEORI

2.1. ASAM ASETAT

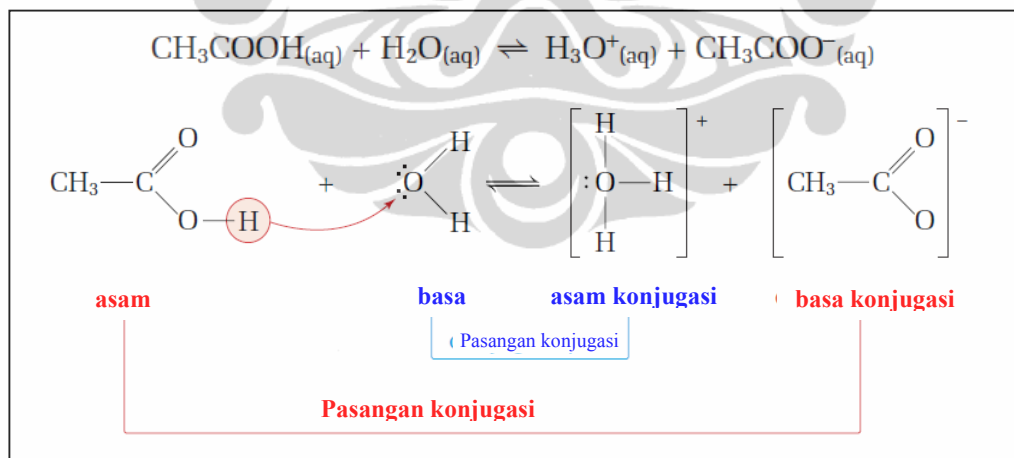
Asam asetat atau *acetic acid* atau *ethanoic acid* adalah senyawa organik yang termasuk dalam golongan *carboxylic acid* dengan gugus fungsinya adalah:



Sedangkan rumus kimia dari asam asetat sendiri adalah:



Acetic acid adalah *monoprotic acid* yang lemah, sehingga hanya hanya sebagian kecil ion saja yang dapat terdisosiasi dalam air dan reaksi ini ada kesetimbangannya dapat bergeser ke kiri atau ke kanan tergantung pada kondisi dari reaksi. Proses terdisosiasinya asam asetat dalam air dapat digambarkan seperti berikut:

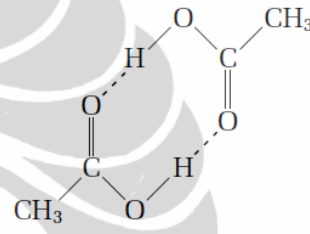


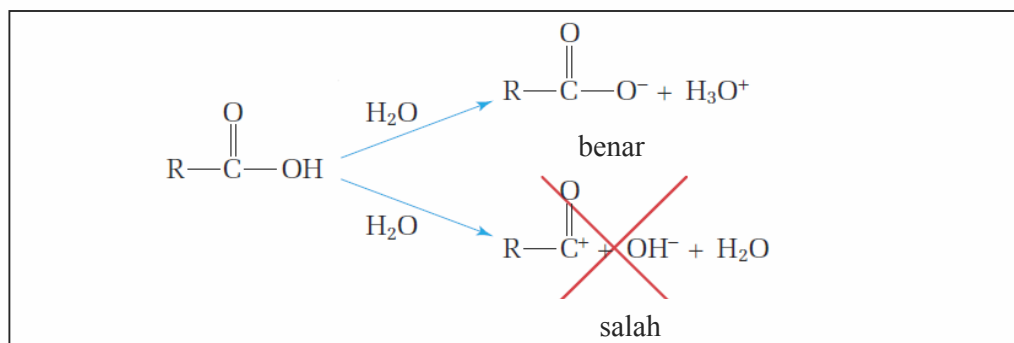
Gambar 2.1 Reaksi disosiasi asam asetat dalam air^[3]

Karakteristik dari *carboxylic acid* dapat dilihat pada tabel 2.1. Bau dari *carboxylic acid* sangat tidak enak dan gugus OH pada *carboxylic acid* tidak berperilaku seperti basa ion hidroksida OH⁻. Hal ini terjadi karena Oksigen memiliki sifat keelektronegatifan yang tinggi sehingga dengan adanya dua atom

Oksigen pada *carboxylic acid* akan membantu membawa ekstra muatan negatif yang menyebabkan atom Hidrogen terdisosiasi. Hal inilah yang menyebabkan *carboxylic acid* berperilaku seperti acid dan tidak seperti basa seperti pada gambar 2.2.

Tabel 2.1 Karakteristik dari *Carboxylic acid*^[3]

Polaritas gugus fungsi	karena adanya ikatan polar O-H dan C=O maka <i>carboxylic acid</i> adalah senyawa polar.
Ikatan Hidrogen	Ikatan Hidrogen antara <i>carboxylic acid</i> molekul juga kuat dan ikatan hidrogen ini juga terjadi antara <i>carboxylic acid</i> dengan air. 
<i>Solubility</i> dalam air	<i>carboxylic acid</i> yang berat molekulnya rendah sangat <i>soluble</i> dalam air dan solubilitasnya akan semakin turun dengan bertambahnya jumlah atom carbon.
Titik leleh dan titik didih	Ikatan hidrogen yang kuat antar molekul menyebabkan titik leleh dan didih dari <i>carboxylic acid</i> sangat tinggi.



Gambar 2.2 Terdisosiasinya *carboxylic acid* membentuk H^+ dan bukan OH^- sehingga tergolong sebagai asam dan bukan basa^[3]

2.2 ASAM BROMIDA

Asam bromida adalah asam kuat sehingga jika dilarutkan dalam air maka seluruh molekulnya akan terdisosiasi sempurna. HBr dan HCl adalah *hydrohalic acid* yaitu asam yang memiliki ikatan Hidrogen pada atom golongan halogen. Hal yang mempengaruhi kekuatan asam dari *binary acid* adalah keelektronegatifan dari suatu atom yang berikatan dengan hidrogen dan kekuatan dari ikatan itu sendiri. Pada gambar 2.3 dari kiri ke kanan keelektronegatifan atom akan semakin besar dan efeknya adalah atom yang memiliki elektronegatifan yang tinggi akan menarik elektron dari atom hidrogen dan membuat hidrogen relatif bermuatan positif. *Pole* atau kutub dari molekul air kemudian akan menarik ion hidrogen dan melepaskannya dari molekul asam. Sedangkan kekuatan ikatan atom dari atas ke bawah kekuatan ikatan semakin turun yang berakibat semakin meningkatnya kekuatan acid. Hal ini terjadi karena dengan semakin turunnya kekuatan dari ikatan atom maka atom hidrogen menjadi mudah lepas^[3].

13 (IIIA)	14 (IVA)	15 (VA)	16 (VIA)	17 (VIIA)	18(VIIIA)
	CH ₄	NH ₃	H ₂ O	HF	
			H ₂ S	HCl	
			H ₂ Se	HBr	
			H ₂ Te	HI	

Gambar 2.3 Perbandingan kekuatan asam golongan halogen dalam tabel periodik^[3]

2.3 BAJA TAHAN KARAT AUSTENITIK

Baja tahan karat austenitik adalah jenis yang paling banyak digunakan di industri proses dimana penggunaan logam ini banyak dipakai untuk lingkungan yang korosif. Golongan logam paduan ini bersifat non magnetik dan mempunyai

struktur *face center cubic*. Baja tahan karat austenitik tidak dapat dikeraskan (*non hardenable*) dengan perlakuan panas tetapi dapat dilakukan *strain hardened* dengan *cold working*. Untuk membentuk struktur austenitik diperlukan penambahan nikel sekitar 8% dan kromium sekitar 18% untuk mendapatkan transisi dari ferritik menjadi austenitik. Jika dibandingkan dengan baja tahan karat ferritik maka Baja tahan karat austenitik memiliki ketangguhan, *formability* dan *weldability* yang lebih baik. Penambahan unsur paduan lain seperti molibdenum diperlukan untuk meningkatkan ketahanan korosi *pitting* dan *crevice*. Unsur paduan lain yang digunakan adalah mangan dan nitrogen dimana keduanya akan meningkatkan keuletan dan kekuatan seperti pada baja tahan karat tipe 200, sedangkan penambahan nikel diaplikasikan untuk tipe baja tahan karat austenitik tipe 300^[4].

2.3.1 Baja Tahan Karat SUS 316L

SUS 316 adalah golongan baja tahan karat Nikel-Kromium yang ditambahkan Molibdenum sekitar 2-3% untuk menambah ketahanan terhadap korosi sumuran. Secara umum ketahanan korosi baja tahan karat SUS 316 lebih baik dibandingkan dengan baja tahan karat SUS 304. Selain SUS 316 kita juga mengenal SUS 316L dimana terdapat perbedaan pada kandungan karbonnya saja, jika pada baja tahan karat SUS 316 kandungan karbon maksimal sebesar 0.08%, maka pada baja tahan karat SUS 316L kandungan karbonnya maksimal sebesar 0.03%. Penurunan kadar karbon ini bertujuan untuk mencegah terjadi sensitasi akibat terbentuknya kromium karbida di batas butir. Pengurangan kadar karbon ini tidak berpengaruh terhadap properties dari *stainless steel* 316L seperti dapat dilihat pada tabel 2.3 tidak ada perbedaan yang signifikan dibandingkan dengan *stainless steel* SUS 316. Untuk komposisi baja tahan karat austenitik SUS 316 dan SUS 316L dapat dilihat pada table 2.2.

Tabel 2.2 Komposisi berbagai jenis baja tahan karat austenitik SUS 316^[4]

Tipe AISI	Komposisi (%)					
	C maksimum	Mn maksimum	Si maksimum	Cr	Ni	Mo
316	0,08	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0
316L	0,03	2,0	1,0	16,0-18,0	10,0-14,0	2,0-3,0

Tabel 2.3 *Properties austenitic stainless steel 316L*^[5]

Property	Type 316	Type 316L
Modulus of elasticity $\times 10^3$ (psi)	28	28
Tensile strength $\times 10^3$ (psi)	75	70
Yield strength 0.2% offset $\times 10^3$ (psi)	30	25
Elongation in 2 in. (%)	50	50
Rockwell hardness	B-80	B-80
Density (lb/in. ³)	0.286	0.286
Specific gravity	7.95	7.95
Specific heat at 32–212°F (Btu/lb °F)	0.12	0.12
Thermal conductivity (Btu/hr ft ² °F)		
at 70°F	9.3	9.3
at 1500°F	12.4	12.4
Thermal expansion coefficient at 32–212°F	8.9	8.9
$\times 10^{-6}$ (in./in. °F)		
Izod impact (ft-lb)	110	110

Ketahanan korosi *stainless steel* SUS 316L tergolong baik dalam media asam asetat 80% sampai temperature 110°C, sedangkan untuk media asam bromida tidak direkomendasikan. Detil dari ketahanan korosi material *stainless steel* 316L dalam media asam asetat 80% dapat dilihat dari table 2.4 dimana untuk temperatur dibawah 49°C laju korosinya < 2 mpy, hingga temperature 82°C laju korosinya naik menjadi 2-20 mpy dan laju korosi akan mencapai 20-50 mpy pada temperature 116°C. Pada temperature diatas 116°C laju korosinya akan > 50 mpy sehingga penggunaan material 316L tidak direkomendasikan pada temperatur diatas temperatur tersebut.

Tabel 2.4 Laju korosi material *stainless steel* 316 dan 317^[5]

Stainless steels		Acetic acid, 80%																										
		°C	15	26	38	49	60	71	82	93	104	116	127	138	149	160	171	182	193	204	216	227	238	249	260	271	282	293
		°F	60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460	480	500	520	540	560
Type 316		E	—	—	G	—	—	S	—	—	U																	
Type 317		G	—	—	—	—	—	—	—	—	—																	

E= laju korosi < 2 mpy
G= laju korosi antara 2-20 mpy
S= laju korosi antara 20-50 mpy
U= laju korosi > 50 mpy (tidak direkomendasikan untuk dipakai.)

2.3.2 Baja Tahan Karat SUS 317L

SUS 317L memiliki kandungan Molibdenum yang lebih tinggi dibandingkan dengan SUS 316L sehingga ketahanan korosi sumuran dari SUS 317L lebih baik dibandingkan dengan SUS 316L. Pada tabel 2.4 terlihat laju korosi SUS 317L dalam larutan asam asetat sebesar 80% adalah sebesar 2-20 mpy dengan rentang temperatur 15-104°C.

Tabel 2.5 Komposisi berbagai jenis baja tahan karat austenitik SUS 317^[4]

Tipe AISI	Komposisi (%)					
	C maksimum	Mn maksimum	Si maksimum	Cr	Ni	Mo
317	0,08	2,0	1,0	18,0-20,0	11,0-15,0	3,0-4,0
317L	0,03	2,0	1,0	18,0-20,0	11,0-15,0	3,0-4,0

2.4 BAJA TAHAN KARAT SUS 329J

Struktur dari *duplex stainless steel* adalah 50% ferit dan 50% austenit dengan komposisi Kromium sebesar 18-29%, Nikel 3-8% dan berbagai paduan yang lain seperti Nitrogen dan Molybdenum. Komposisi baja tahan karat SUS 329 dapat dilihat pada table 2.6. Secara umum baja tahan karat *duplex* banyak dipakai karena:

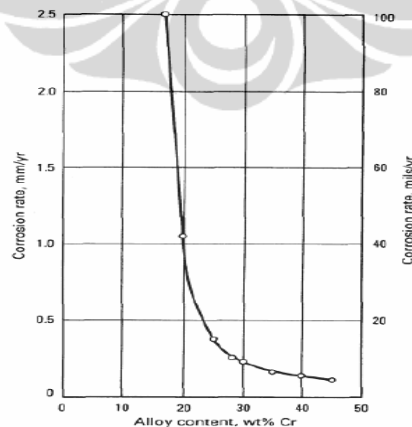
- Memiliki ketahanan yang baik terhadap SCC
- Ketahanan terhadap korosi sumuran dan korosi celah yang sangat baik.

- Memiliki ketahanan yang baik terhadap erosi dan korosi merata dalam berbagai macam jenis lingkungan.
- Memiliki kekuatan mekanik yang tinggi.
- Termal ekspansinya rendah.
- *Weldability* yang baik.

Tabel 2.6 Komposisi berbagai jenis baja tahan karat SUS 329^[4]

Tipe AISI	Komposisi (%)							
	C	Mn	P	S	Si	Cr	Ni	Mo
329	0,08	1,00	0,04	0,03	0,75	23,0-28,0	2,5-5,0	1,0-2,0

Stainless steel SUS 329J memiliki kandungan Kromium yang lebih banyak dibandingkan SUS 316L (max 18%) dan SUS 317L (max 20%) yaitu maksimum sebesar 28%. Kromium adalah paduan yang sangat berperan dalam pembentukan lapisan pasif dan dengan semakin tingginya komposisi Kromium dalam suatu logam maka akan ketahanan korosi suatu logam akan semakin baik seperti yang terlihat pada gambar 2.4. Dari gambar tersebut terlihat semakin tinggi kandungan kromium dalam suatu logam maka laju korosinya akan semakin rendah yang menunjukkan ketahanan korosi logam tersebut menjadi semakin baik.



Gambar 2.4 Efek kandungan kromium pada paduan besi-kromium dalam larutan 50% H_2SO_4 dengan $Fe_2(SO_4)_3$ pada titik ^[6].

2.5 HASTELLOY C-276

Hastelloy C-276 adalah hasil pengembangan dari paduan Ni-Cr-Mo alloy dimana kandungan Karbon dan Silikonnya diturunkan seperti dapat dilihat pada table 2.7. Tujuan menurunkan kadar karbon adalah untuk mengatasi permasalahan pengelasan yang sangat rawan untuk terjadinya korosi intergranular pada lingkungan yang mengandung klorida. Kadar karbon dan silikon yang rendah akan mencegah terjadinya presipitasi pada batas butir di sekitar *heat affected zone*.

Paduan C-276 bisa digunakan dalam media asam asetat 80% sampai temperatur 149°C seperti yang dapat dilihat pada tabel 2.7. Kandungan Molibdenum dalam paduan C-276 maksimum sebesar 16%, jauh lebih besar dibanding SUS 316L (2-3%), SUS 317L (3-4%) dan SUS 329J (1-2%). Molibdenum sangat berperan dalam memperbaiki ketahanan logam terhadap korosi *pitting* dan *crevice*.

Tabel 2.7 Komposisi Hastelloy C-276^[4]

Material	Ni	Cu	Fe	Cr	Mo	Al	Ti	Nb	Mn	Si	C
Hastelloy alloy C-276	Bal	-	5.5	15.5	16	-	-	-	<0.08	<1	<0.01

Tabel 2.8 Laju korosi hastelloy C-276 dalam asam asetat 80%^[5]

Stainless steels	°C	Acetic acid, 80%																									
		15	26	38	49	60	71	82	93	104	116	127	138	149	160	171	182	193	204	216	227	238	249	260	271	282	293
		60	80	100	120	140	160	180	200	220	240	260	280	300	320	340	360	380	400	420	440	460	480	500	520	540	560
Alloy C-276	G																										

G = Laju korosi antara 2-20 mpy

Pengaruh unsur paduan terhadap logam nikel dapat dilihat pada tabel 2.9. Dengan komposisi yang paling besar adalah kromium dan molibdenum maka HC-276 akan sangat baik dalam lingkungan yang oksidatif dan baik pula ketahanan korosi sumurannya.

Tabel 2.9 Pengaruh unsur paduan pada ketahanan korosi Nikel^[5]

Unsur Paduan	Kontribusi terhadap ketahanan korosi
Tembaga (Cu)	Meningkatkan ketahanan korosi untuk <i>non-oxidizing acid</i> , <i>sulfuric acid</i> (<i>non aerated</i>) dan HF. Tambahan 2-3% Nikel akan meningkatkan ketahanan terhadap HCl, H ₂ SO ₄ dan H ₃ PO ₄ .
Kromium (Cr)	Meningkatkan ketahanan terhadap <i>oxidizing</i> (HCl, H ₂ SO ₄ dan H ₃ PO ₄) dan <i>high temperature oxidizing</i> .
Molybdenum (Mo)	Meningkatkan ketahanan korosi pitting dan korosi <i>crevice</i> . Kandungan Mo yang tinggi (28%) menunjukkan ketahanan korosi terhadap HCl, H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ dan HF.
Besi (Fe)	Meningkatkan ketahanan pada <i>de-carburization</i> . Tidak memiliki peranan terhadap peningkatan ketahanan korosi.
Tungsten (W)	Paduan dengan 3-4% W dengan kombinasi 13-16% Mo akan memberikan ketahanan korosi yang <i>excellent</i> . Tungsten juga memberikan ketahanan terhadap <i>non-oxidizing acids</i> .

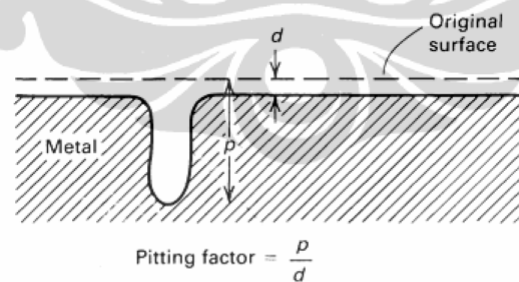
2.6 KOROSI SUMURAN

Korosi *pitting* atau biasa disebut juga dengan korosi sumuran adalah salah satu bentuk dari korosi lokal (*localized corrosion*) dimana hanya sebagian kecil saja area yang mengalami korosi dan kecenderungannya akan membentuk cekungan atau lubang sedangkan sebagian besar permukaan logam yang lainnya masih tidak terserang. Kerusakan yang ditimbulkan oleh korosi sumuran walaupun korosi yang terjadi sifatnya lokal tetapi akan menyebabkan perbaikan harus dilakukan pada seluruh system karena sulitnya mengevaluasi kelayakan peralatan yang telah mengalami korosi *pitting*. Terdeteriorasinya suatu logam oleh korosi sumuran adalah salah satu yang paling berbahaya dan umum terjadi didalam *aqueous environment*. Dalam industri *chemical processing*, *localized corrosion* adalah penyebab utama kegagalan dan kejadiannya berulang-ulang dan diperkirakan, setidaknya 90% kerusakan pada logam terjadi karena korosi^[4]. Korosi sumuran merupakan faktor yang sangat penting dalam penentuan limitasi

untuk *safety* dan tingkat realibilitas dari banyak logam paduan dan berbagai macam jenis industri. Korosi sumuran yang tidak terantisipasi dengan baik akan menyebabkan masalah serius dan laju propagasinya yang *unpredictable* membuat sulit proses *engineering* desain yang dilakukan.

Syarat utama terjadinya *pitting* korosi dapat terjadi pada logam adalah logam tersebut harus memiliki lapisan pasif. Lapisan pasif akan melindungi logam dari korosi, tetapi dengan adanya agresif ion seperti Cl^- , Br^- dan I^- pada konsentrasi tertentu akan menyebabkan lapisan pasif pada logam rusak. Rusaknya sebagian kecil dari lapisan pasif ini akan menyebabkan terinisiasinya proses korosi yang membentuk sumuran pada permukaan logam sedangkan permukaan logam yang masih memiliki lapisan pasif tetap terlindungi dari korosi. Untuk material tertentu seperti *stainless steel* perlu waktu yang sangat lama untuk dapat terlihat terjadinya korosi sumuran. Waktu yang diperlukan bisa mencapai beberapa bulan atau bahkan memerlukan beberapa tahun. Periode dimana korosi sumuran terinisiasi sampai pada tahap korosi sumuran dapat teramati secara visual disebut dengan *induction period*.

Tingkat korosi *pitting* kadang kala dinyatakan dalam bentuk *pitting* faktor, yaitu perbandingan antara kedalaman *pit* yang paling dalam (p) dengan penetrasi rata-rata hasil dari perhitungan *weight loss* (d).

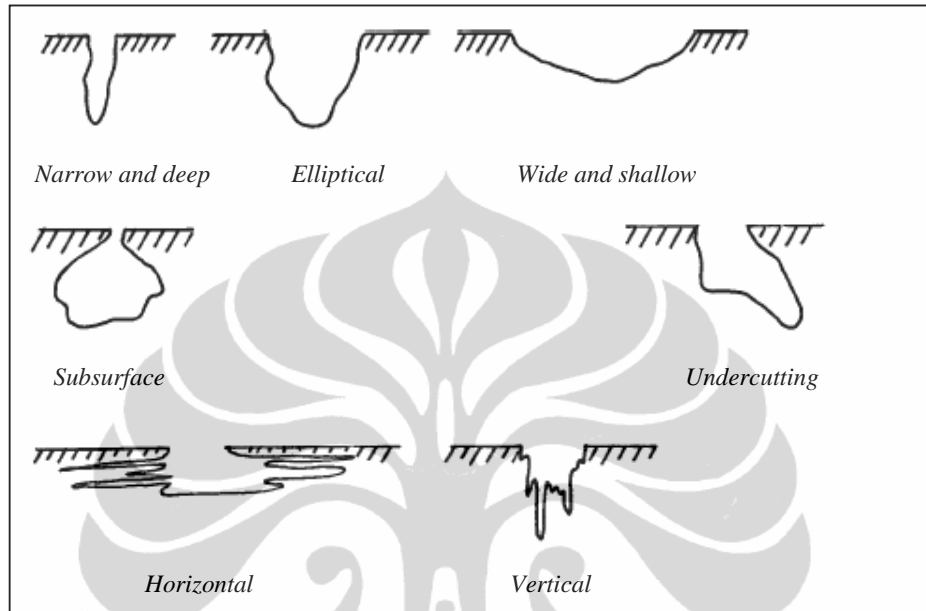


Gambar 2.5 *schematic pitting factor*^[6]

2.6.1 Tipe Korosi Sumuran

Bentuk dan kedalaman dari korosi *pitting* sangat sulit untuk diprediksi. Banyak sekali faktor yang mempengaruhinya mulai dari pola aliran, cacat pada permukaan, sisa minyak, lapisan inhibitor yang tidak cukup, deposit kotoran pada permukaan, metalurgi dari paduan, faktor lingkungan kimia dan lain sebagainya

dimana semua faktor tersebut akan mempengaruhi laju migrasi material korosif ke dalam dan ke luar *pit*. Bentuk korosi *pitting* ini dapat berbentuk *narrow and deep*, *elliptical*, *wide and shallow*, *subsurface* dan *undercutting* (gambar 2.6).

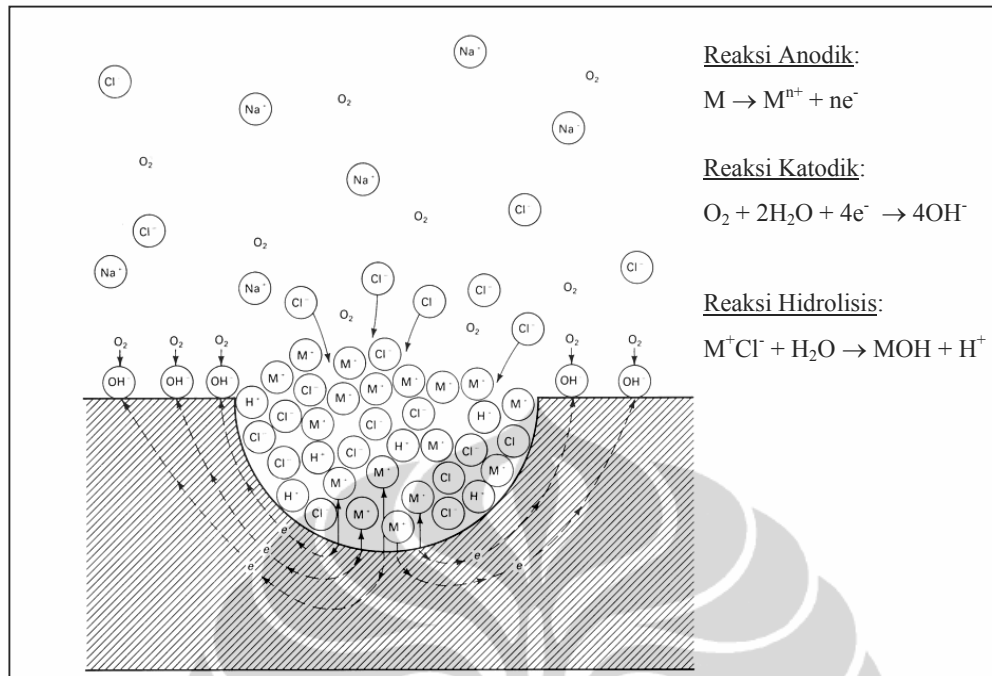


Gambar 2.6 Berbagai bentuk *cross section* dari *pitting*^[6]

2.6.2 Mekanisme Korosi Sumuran

Skematik terjadinya korosi sumuran diperlihatkan pada gambar 2.7 dimana proses terjadi *pitting* korosi terjadi dengan tiga tahapan^[7]:

1. Tahap inisiasi korosi sumuran
2. Tahap propagasi korosi sumuran
3. Tahap terminasi korosi sumuran



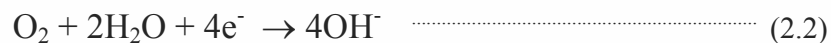
Gambar 2.7 Skematik terjadinya *pitting* korosi pada logam^[6]

2.6.2.1 Inisiasi Korosi Sumuran

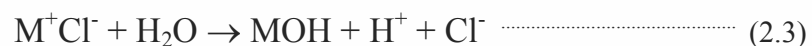
Inisiasi terjadinya korosi sumuran adalah rusaknya lapisan pasif pada permukaan logam akibat dari lingkungan yang agresif misalnya karena lingkungan asam dan adanya ion klorida. Terbukanya lapisan pasif pada logam akan memicu terjadinya disolusi logam (M):



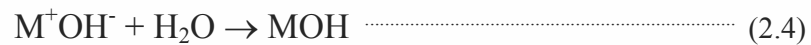
Terdisolusi logam ke dalam larutan juga menghasilkan elektron dan elektron ini akan digunakan oleh reaksi oksigen dengan air membentuk ion OH^- pada permukaan logam:



Proses reaksi diatas terus terjadi sehingga semakin banyak ion logam pada dasar sumur. Dengan semakin banyaknya ion logam bermuatan positif akan menarik ion klorida untuk masuk berdifusi ke dalam sumur untuk menjaga netralitas muatan:



Selain ion klorida ion OH^- juga berdifusi kedalam sumur akan tetapi laju difusinya lebih lambat dibandingkan dengan ion klorida:



2.6.2.2 Propagasi Korosi Sumuran

Propagasi dari korosi sumuran terjadi karena terbentuknya asam pada dasar *pit* akan menyebabkan pH didasar *pit* menjadi lebih rendah sekitar 1.5 s/d 1 dibandingkan pH *bulk* larutan yang tetap netral sehingga mencegah terjadinya proses repasivasi pada permukaan logam sehingga logam terus mengalami disolusi dan terjadi secara terus menerus *self simulating* dan *self propagating* secara *autocatalytic* sampai pada akhirnya logam tembus dan terjadi kebocoran.

2.6.2.3 Terminasi Korosi Pitting

Saat logam terbuka dan sudah berhasil ditembus ion klorida akan berdifusi ke *bulk solution* sehingga tingkat keasamannya berkurang sehingga terjadi proses repasivasi pada permukaan logam dan proses korosi *pitting* berhenti.

2.6.3 Pitting Resistance Equivalent Number (PREN)

Nilai ini menyatakan tingkat ketahanan korosi pitting dan korosi sumuran. Semakin tinggi nilai PREN makin tinggi tingkat ketahanan korosi suatu material. Nilai PREN suatu material dihitung dengan formula empiris. Untuk austenitik *stainless steel* dengan $Mo < 3\%$ ^[7] :

$$PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo. \quad \dots\dots\dots (2.5)$$

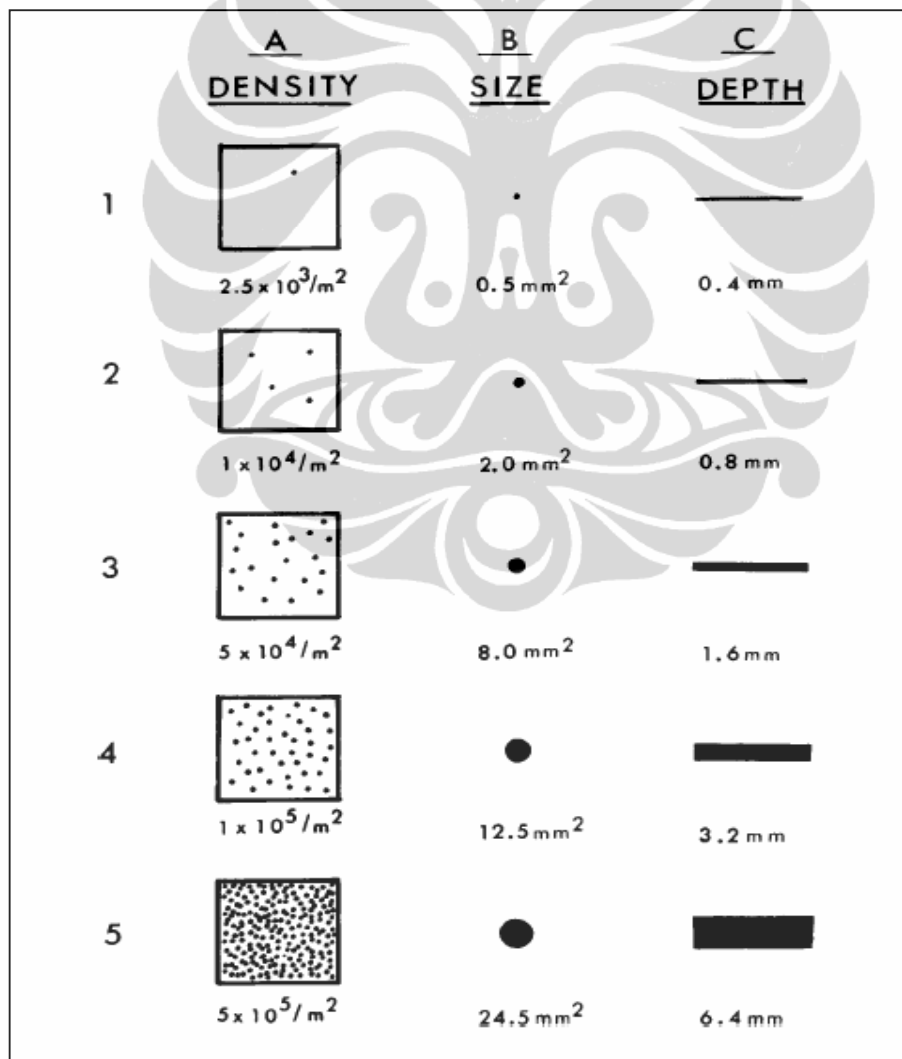
Untuk austenitik *stainless steel* dengan $Mo =$ atau $> 3\%$ ^[7]:

$$PRE = \%Cr + 3.3 \times \%Mo + 30 \times \%N \quad \dots\dots\dots (2.6)$$

Material yang mempunyai ketahanan terhadap korosi sumuran yang baik akan terlihat pada nilai PRE yang = atau > 40 ^[7].

2.6.4 Evaluasi Korosi Sumuran

Menguji korosi sumuran dapat dilakukan dengan uji celup. Uji seperti ini dilakukan dengan merendam logam dalam jangka waktu tertentu kemudian diamati morfologi permukaannya. Hal-hal yang harus diperhatikan adalah *density*, ukuran diameter dari lubang *pitting* dan kedalam dari *pitting* seperti pada gambar 2.8. Metoda seperti akan sangat melelahkan karena sifatnya yang manual. *Density pitting* didapat dengan cara menghitung jumlah *pitting* yang ada dibagi dengan luas permukaan logam sehingga akan didapat *density* dengan satuan jumlah *pitting* per meter persegi. Untuk mengukur diameter *pitting* dapat dilakukan dengan bantuan mikroskop.



Gambar 2.8 Metode evaluasi korosi *pitting*^[6]

Untuk mengukur kedalaman dari suatu pitting korosi dapat dilakukan dengan cara *metallography*, *machining*, *micro depth gauge* dan *mikroskop* seperti yang dijelaskan pada tabel 2.10 dimana masing-masing memiliki keunggulan dan kelemahan masing-masing.

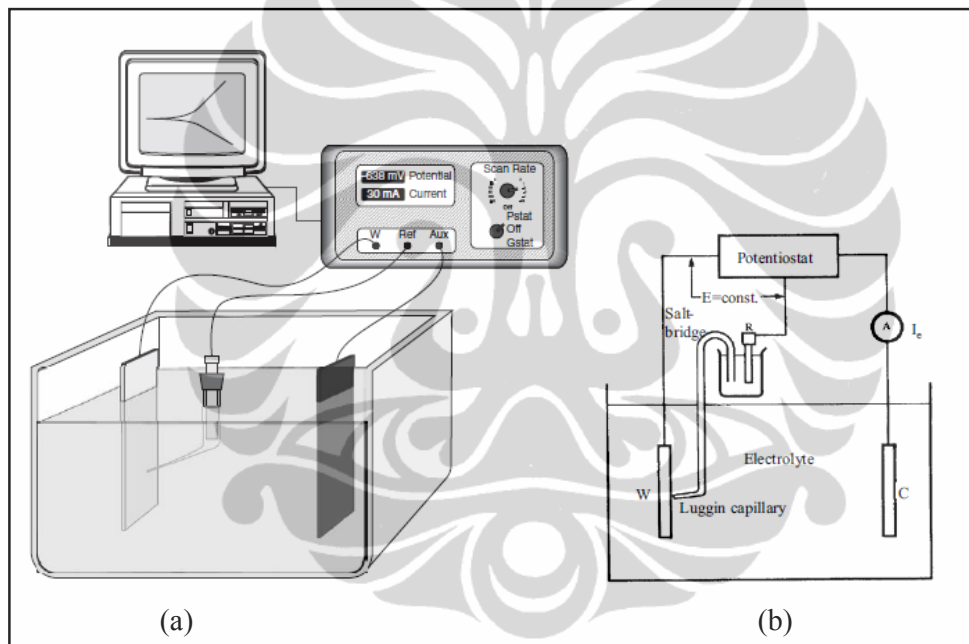
Tabel 2.10 Metode untuk mengukur kedalaman pitting korosi^[2]

Metoda	Penjelasan	Keterangan
<i>Metallography</i>	<i>Sectional</i> dan pemolesan pada <i>pit</i> tertentu yang diikuti dengan pengukuran mikroskopis	Menghabiskan waktu. Ketidakpastiannya cukup besar dalam pemilihan <i>pitting</i> dan <i>sectional</i> pada kedalaman maksimumnya.
<i>Machining</i>	Pengukuran kedalaman mengakibatkan tidak terdapat bukti sisa <i>pittingnya</i>	Memerlukan sampel yang berbentuk teratur. Sampel harus dirusak
<i>Micrometer depth Gauge</i>	Membandingkan pembacaan antara permukaan dan bagian <i>pitting</i> dengan <i>probe</i> jarum	<i>Pitting</i> harus memiliki bagian yang terbuka cukup besar. Tidak dapat digunakan untuk <i>undercut</i> atau <i>pit</i> yang berorientasi arah tertentu
Mikroskopik	Menggunakan fokus yang sangat jernih untuk penentuan perbedaan antara permukaan dan dibagian bawah <i>pitting</i>	Cahaya harus mencapai <i>pitting</i> bagian bawah. Tidak dapat digunakan untuk <i>undercut</i> atau <i>subsurface pit</i>

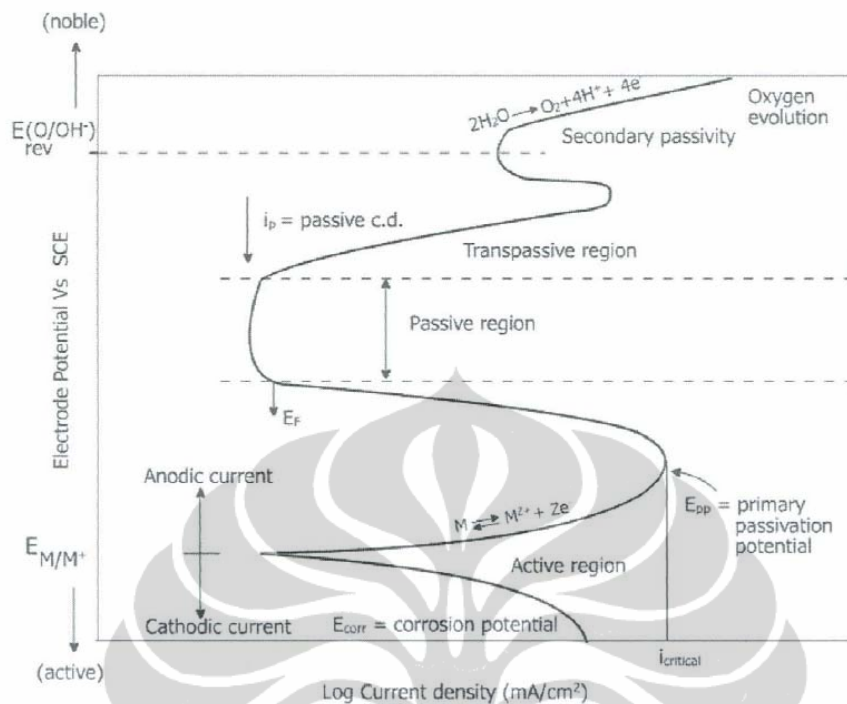
2.7 PENGUJIAN KOROSI SECARA ELEKTROKIMIA

Pengujian korosi dengan metode celup membutuhkan waktu yang lama untuk mengetahui hasil produk korosi. Untuk mempercepat proses korosi yang terjadi maka digunakanlah metode elektrokimia dengan memberikan tegangan dengan *scan rate* tertentu antara *working elektrode* dan kemudian mengukur arus listrik yang dihasilkan pada logam yang akan diuji yang kita sebut dengan *working elektrode*. Logam ini akan kita beri beda potensial dibandingkan dengan

reference electrode menggunakan alat yang dinamakan potensiostat. Metode elektrokimia juga memerlukan *auxillary electrode* dan *luggin capillary probe*. *Auxillary elektrode* adalah elektrode yang biasanya terbuat dari material yang tidak terkorosi dan digunakan untuk mengalirkan arus dari atau ke *test elektrode* yang sedang diuji sedangkan *luggin capillary probe* adalah tube kecil atau *capillary* yang diisi dengan elektrolit yang diletakkan dekat permukaan logam yang sedang diuji (*working elektrode*) untuk jalan konduksi ion tanpa difusi antara elektroda yang sedang diuji dan *reference elektrode*. Instrumentasi dan *wiring diagram* untuk melakukan uji secara elektrokimia dapat dilihat pada gambar 2.9.



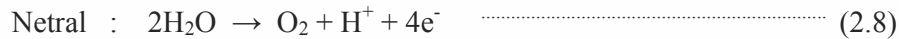
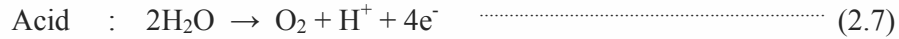
Gambar 2.9 Percobaan elektrokimia korosi (a) instrumentasi yang digunakan dalam elektrokimia korosi (b) *wiring diagram* percobaan elektrokimia korosi^[8]



Gambar 2.10 Diagram polarisasi untuk logam yang memiliki aktif-pasif^[7]

Pada gambar 2.10 ditunjukkan perilaku dari logam yang memiliki perilaku aktif pasif yaitu perilaku dimana pada kondisi tertentu logam aktif terkorosi tetapi pada kondisi tertentu yang lain logam juga memiliki ketahanan terhadap korosi. Pada kondisi potensial korosi (E_{corr}) logam mengalami kesetimbangan reaksi $M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M$ sehingga potensial korosi juga disebut sebagai potensial kesetimbangan (*equilibrium potential*). Saat potensial dinaikan, arus korosi naik yang menandakan logam mengalami korosi dan ketika potensial mencapai *primary passive potential* (E_{pp}) arus mencapai titik maksimal (i_{critical}) yang disebut *critical current density*. Menaikan potensial lebih dari E_{pp} akan menyebabkan arus drop yang menandakan laju korosi menurun akibat dari mulai terbentuknya lapisan pasif pada permukaan logam dan saat potensial sampai pada *flade potential* (E_f) logam terpasivasi penuh dan arus berada dalam kondisi terendah yang disebut dengan *passive current density* (i_p). Menaikan potensial diatas E_f maka logam akan mengalami penebalan lapisan pasif dan hal ini ditandai dengan arusnya yang tetap konstan pada i_p . Kondisi logam terpasivasi penuh berakhir saat

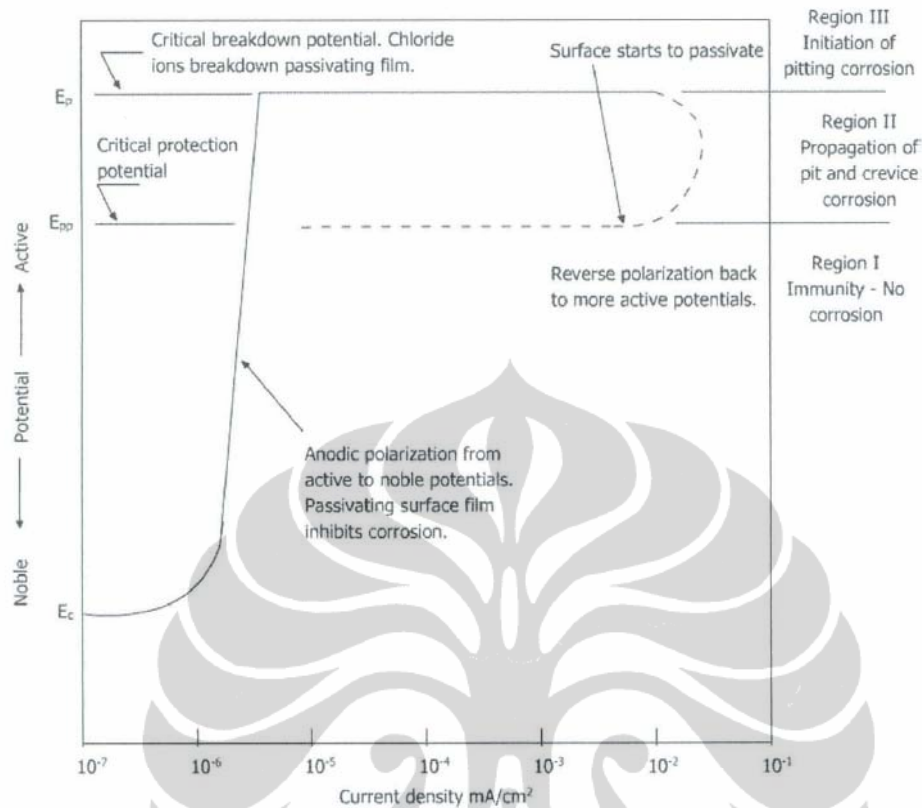
potensial mencapai *transpassive potential* karena rusaknya lapisan pasif film akibat dari adanya evolusi oksigen pada permukaan logam^[7].



2.7.1 Kurva Polarisasi dan Faktor-Faktor yang Mempengaruhinya

Kurva polarisasi siklik seperti pada gambar 2.11 dibuat dengan menaikkan potensial dari potensial korosinya (E_c) sampai titik tertentu diatas potensial *pitting* (E_p), kemudian menurunkannya kembali dan sepanjang menaikkan atau menurunkan potensial, arus yang dihasilkan diukur dan dibuat plotnya dengan tujuan untuk melihat perilaku aktif-pasif logam. Saat logam dinaikan potensialnya sampai pada *pitting* potensial (E_p), arus yang dihasilkan relatif konstan menandakan logam mempunyai ketahanan korosi akibat adanya lapisan pasif film. Saat potensial mencapai E_p , tiba tiba arus naik drastis yang menandakan rusaknya lapisan pasif akibat agresif ion seperti ion klorida. Kemudian potensial diturunkan kembali dan terlihat kurva yang terbentuk tidak sama, saat potensial berada pada *critical protection potential* (E_{pp}) tiba-tiba arus secara drastis turun yang menandakan transisi dari logam aktif menjadi pasif akibat dari logam mampu memperbaiki lapisan pasif yang rusak. Logam yang memiliki ketahanan korosi yang baik akan memiliki delta yang besar antara E_p - E_c . Semakin tinggi delta E_p dan E_c menandakan logam yang semakin tinggi ketahanan korosi *pittingnya*.

- **Regional-1:** pada regional ini mempresentasikan daerah immun terhadap *pitting* dimana pada potensial lebih negatif dibandingkan proteksi potensial korosi sumuran maka *pitting* diharapkan tidak akan terjadi.
- **Regional-2:** Daerah dimana terjadi propagasi dari *pit* tetapi bukan dari *pit* yang baru. Pitting telah terinisiasi pada daerah-3 dan kontinyu propagasi.
- **Regional-3:** Pada daerah ini *pit* terinisiasi dan terjadi propagasi diatas potensial tertentu yang disebut dengan *breakdown* atau *critical pitting potential*.



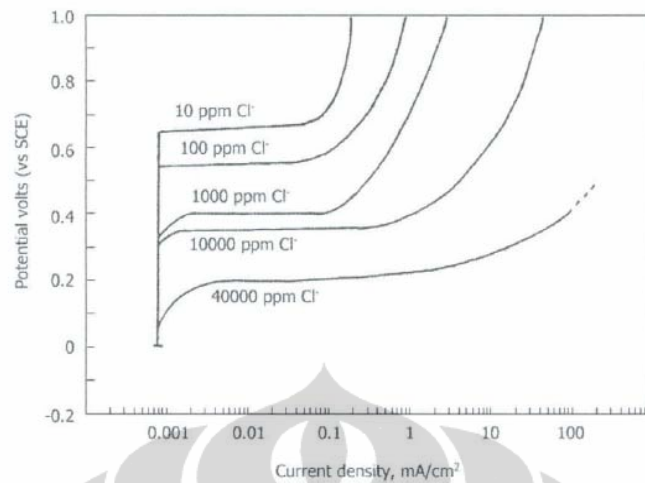
Gambar 2.11 Kurva polarisasi dari *typical* logam *stainless steel* akibat dari terbentuknya lapisan pasif film pada permukaan logam^[7]

2.7.2 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Korosi Sumuran

Korosi sumuran dipengaruhi oleh beberapa hal, diantaranya adalah konsentrasi ion halogen, elemen-elemen penyusun logam, komposisi elektrolit, pH, temperatur, waktu kontak, *surface finishing* dan kontaminasi lingkungan.

- **Konsentrasi ion Halogen**

Adanya ion klorida akan mengakibatkan rusaknya lapisan pasif pada *stainless steel* maka dengan semakin tingginya konsentrasi ion klorida akan berakibat daerah pasif semakin sempit seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.12 Pengaruh konsentrasi ion klorida terhadap kurva polarisasi^[7]

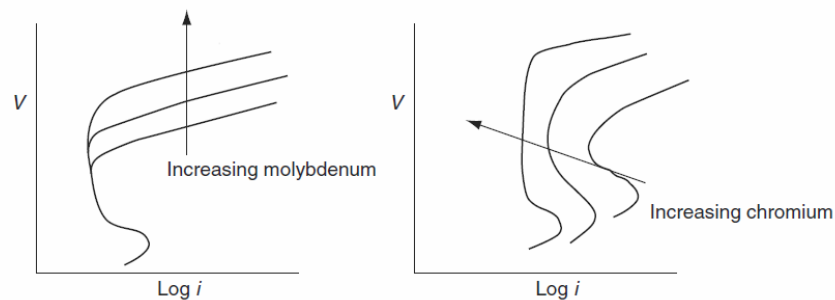


Gambar 2.12 Pengaruh konsentrasi ion klorida terhadap kurva polarisasi^[7]

- **Elemen logam paduan**

1. **Kromium (Cr)**

Kromium adalah salah satu unsur yang paling berperan dalam pembentukan lapisan pasif. Pada komposisi sebesar 10.5% maka kromium mulai menunjukkan pembentukan lapisan pasif akan tetapi efek perlindungan korosinya masih kurang baik dan hanya memberikan perlindungan korosi pada lingkungan atmosfer. Meningkatkan kandungan Kromium hingga 17-20% seperti pada austenitic stainless atau sebesar 26-29% seperti pada *ferritic stainless steel* maka akan meningkatkan kestabilan lapisan pasif.



Gambar 2.13 Pengaruh penambahan unsur paduan pada logam (a) pengaruh penambahan molybdenum (b) pengaruh penambahan kromium^[7]

2. Molibdenum (Mo)

Kombinasi antara Molibdenum dan Kromium akan membuat lapisan pasif yang terbentuk akan lebih stabil dalam lingkungan klorida. Molybdenum adalah unsur yang sangat efektif untuk meningkatkan ketahanan korosi *pitting* dan korosi *crevice*.

3. Nikel (Ni)

Nikel berperan sebagai penstabil struktur dari austenit dan membantu terbentuknya lapisan pasif dalam lingkungan asam. Meningkatkan konsentrasi Nikel sebesar 8-10% maka akan menurunkan ketahanan terhadap *stress corrosion cracking*(SCC) akan tetapi dengan terus meningkatkan kandungan Nikel maka ketahanan terhadap *stress corrosion cracking* juga akan meningkat kembali. Pada konsentrasi sebesar 30% ketahanan SCC pada hampir seluruh media bisa dicapai.

4. Nitrogen (N)

Nitrogen akan meningkatkan ketahanan korosi *pitting* pada *austenitic stainless steel*.

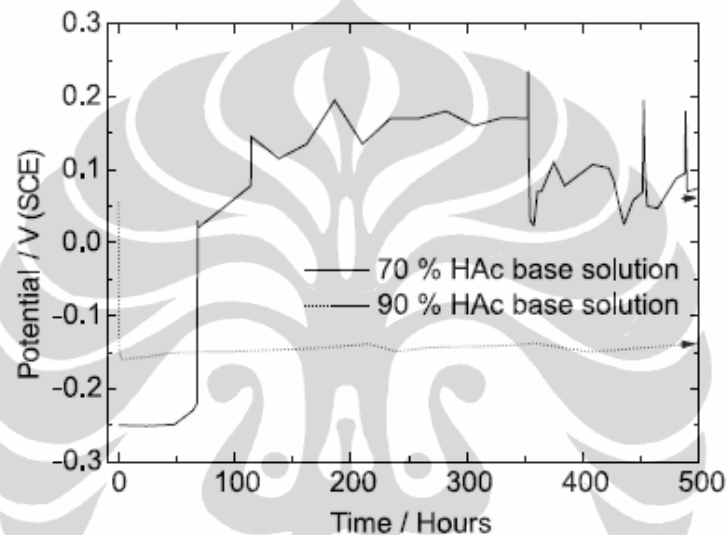
5. Tembaga (Cu)

Untuk meningkatkan ketahanan korosi terhadap *pitting* ditambah unsur unsur paduan. Penambahan unsur kromium akan meningkatkan ketahanan korosi logam, sedangkan penambahan Molibdenum akan menambah ketahanan logam terhadap *pitting* korosi.

- **Komposisi dari elektrolit**

Komposisi dari suatu elektrolit akan menentukan konduktivitas larutan, semakin tinggi konduktivitas larutan menandakan larutan makin mudah mengalirkan arus listrik. Contoh komposisi elektrolit yang membuat berbedanya laju korosi dapat dilihat pada percobaan yang

dilakukan oleh Allan Turnbull pada logam *stainless steel* 316L yang dicelupkan dalam asam asetat 90%, $\text{Br}^- = 1500\text{ppm}$ dan $\text{Na}^+ = 200\text{ ppm}$ (gambar 2.14) didapatkan potensial yang didapat konstan -0.165V (SCE) dan tetap konstan selama 720 jam sedangkan jika konsentrasi asam asetat hanya 70% maka potensial tiba tiba naik yang mengindikasikan terbentuknya lapisan film yang memiliki sifat perlindungan pada tingkat tertentu.



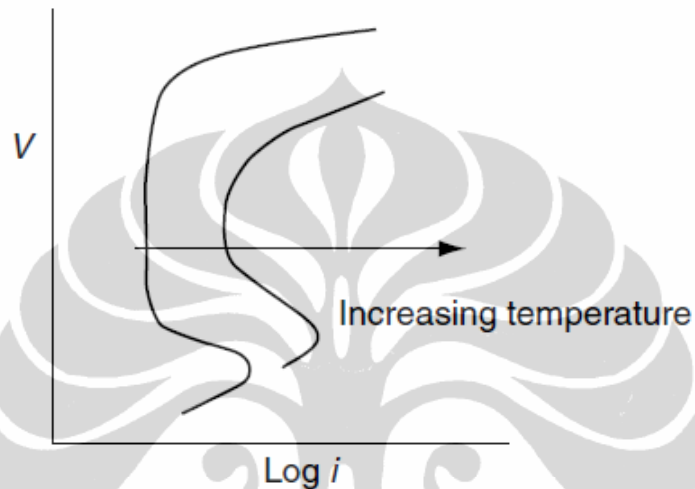
Gambar 2.14 Perilaku korosi SUS 316L potensial-waktu dalam asam asetat 70% dan 90% dengan konsentrasi $\text{Br}^- 1500\text{ ppm}$ dan $\text{Na}^+ 200\text{ ppm}$ pada temperatur $90^\circ\text{C}^{[1]}$

- **Pengaruh pH**

Pada pH yang rendah lapisan pasih akan lebih mudah rusak, hal ini terjadi karena adanya evolusi hidrogen pada permukaan logam. Dalam lingkungan asam banyak mengandung ion H^+ dan ion ini akan mendapatkan suplai elektron pada permukaan logam dan menghasilkan gas hidrogen. Untuk larutan yang mempunyai pH tinggi, maka dalam larutan akan mempunyai banyak ion OH^- , ion akan membantu logam untuk membentuk lapisan film MOH, sehingga pada pH tinggi logam cenderung mempunyai lapisan film yang baik dan lebih tahan terhadap korosi.

- **Efek dari temperatur**

Semakin tinggi temperatur secara umum meningkatkan laju korosi suatu logam. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.15 dimana pada temperatur yang lebih tinggi arus yang mempresentasikan laju korosi juga semakin besar



Gambar 2.15 Pengaruh temperature terhadap ketahanan korosi suatu logam^[7]

- **Waktu kontak**

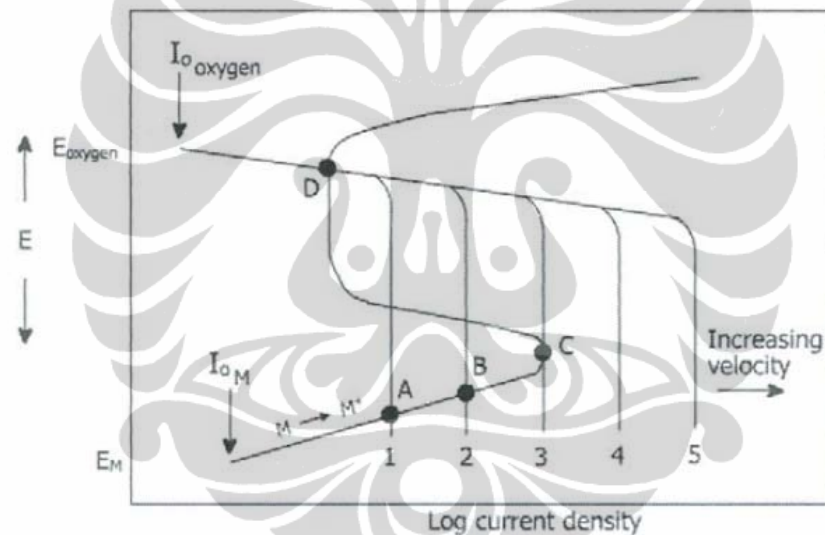
Waktu kontak antara logam dan lingkungan juga menentukan terjadinya korosi sumuran. Untuk terjadinya korosi sumuran perlu adanya tahap inisiasi, yaitu tahapan rusaknya lapisan film pada logam, tergantung pada konsentrasi ion agresif yang ada, *induction time* untuk terjadinya inisiasi korosi sumuran juga berbeda-beda. Semakin lama waktu kontak maka semakin besar kemungkinan suatu logam akan mengalami korosi sumuran.

- **Surface finishing**

Logam yang memiliki permukaan yang halus (*smooth*) membuat *impurities* tidak mudah menempel pada permukaan logam sehingga pemicu terjadi korosi *pitting* yaitu berupa perbedaan kondisi aerasi tidak terjadi dan kondisi ini akan meminimalkan resiko terjadinya korosi sumuran.

- **Velocity**

Pada kondisi *stagnan* logam akan lebih mudah mengalami korosi sumuran dibandingkan dengan logam yang lingkungan fluidanya mengalir. Hal ini terjadi karena faktor oksigen. Oksigen dalam fluida yang mengalir relatif terjaga konsentrasinya sehingga logam akan dapat membentuk lapisan pasif yang lebih baik dibandingkan dalam fluida yang *stagnan*. Pada fluida yang *stagnan* oksigen akan terkonsumsi, dalam kondisi kadar oksigen yang rendah maka akan terjadi reaksi hidrolisis yang pada akhirnya akan membuat lingkungan di dasar *pit* menjadi lingkungan asam yang akan mengakselerasi terjadinya korosi sumuran seperti yang ditunjukkan pada pada gambar 2.16.



Gambar 2.16 Pengaruh *velocity* terhadap korosi^[7]

- **Kontaminasi lingkungan**

Adanya kontaminasi dari lingkungan juga berpengaruh terhadap korosi *pitting*. Adanya debu pada hasil kontaminasi lingkungan pada permukaan logam bisa menjadi awal terjadinya *pitting* korosi karena debu dapat mengabsorpsi kelembaban udara dan selanjutnya akan menciptakan perbedaan sel aerasi. Hal sama juga terjadi pada lingkungan marin dimana partikel garam yang ada akan melekat pada permukaan logam dan menjadi tempat inisiasi dari korosi *pitting*.

2.8 PENCEGAHAN KOROSI

Pencegahan terhadap terjadinya korosi sumuran dapat dilakukan dengan prinsip sebagai berikut:

1. Mengurangi lingkungan yang agresif contohnya dengan cara mengurangi konsentrasi ion Cl^- , Br^- , I^- , atau jika terpaksa bekerja dengan agresif ion tersebut maka ditambahkan ion OH^- atau NO_3^- pada lingkungan tsb, bekerja pada temperatur yang rendah, mengurangi tingkat keasaman dan menghilangkan adanya oksidator-oksidator.
2. Menggunakan material paduan yang memiliki ketahanan korosi sumuran yang baik, contohnya adalah material paduan yang mengandung unsur Molibdenum/tungsten atau dapat juga dengan menggunakan *coating* maupun *lining* dengan material polimer yang kita kenal sangat tahan terhadap *chemical* (Teflon lining, PVC lining dll).
3. Memodifikasi sistem contohnya dengan mencegahnya terjadinya kondisi *stagnan* dengan pengadukan, mencegah adanya celah dalam sistem, memastikan sistem drainasenya cukup baik sehingga tidak ada fluida yang tersisa saat pengosongan.

2.9 PERHITUNGAN LAJU KOROSI

Untuk mengukur laju korosi berdasarkan kehilangan massa setelah specimen dilakukan uji celup dalam jangka waktu tertentu dapat menggunakan formula ASTM G.1 yaitu^[9]:

$$\text{Lajukorosi} = \frac{(KxW)}{(AxTxD)} \dots\dots\dots (2.9)$$

Dimana:

K = konstanta ($K=3,46 \cdot 10^{-6}$ untuk laju korosi dalam mpy)

W = kehilangan berat dalam gram

A = luas area kontak dalam cm^2

T = lama kontak dalam jam

D = densitas dari logam dalam gr/cm^3

Perhitungan laju korosi baik dalam perhitunganan laju penetrasi maupun dalam bentuk laju kehilangan massa dapat dilakukan dengan menggunakan hukum faraday seperti formula dalam ASTM G.102 yaitu perhitungan laju korosi berdasarkan hasil pengukuran secara elektrokimia^[9].

$$CR = K_1 \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad \dots\dots\dots (2.9)$$

$$MR = K_2 i_{corr} EW \quad \dots\dots\dots (2.10)$$

Dimana:

CR = laju korosi penetrasi dalam mpy

i_{corr} = arus korosi dalam $\mu A/cm^2$

K_1 = konstanta laju korosi ($K_1=0.1288$ untuk laju korosi dalam mpy)

ρ = densitas logam dalam gr/cm^3

MR = laju kehilangan massa dalam $gr/m^2.d$

$K_2 = 8,954.10^{-3} gr.cm^2/\mu A.m^2.d$

EW = berat ekuivalen dalam $gr/mol.ekuivalen$

Untuk unsur murni maka berat ekuivalen(EW) adalah^[9]:

$$EW = \frac{W}{n} \quad \dots\dots\dots (2.11)$$

Dimana:

W = Berat atom dari unsur (gr/mol).

n = Jumlah elektron yang diperlukan untuk mengoksidasi unsur dalam proses korosi (elektron valensi unsur).

Sedangkan untuk paduan maka berat ekuivalen (EW) adalah^[9]:

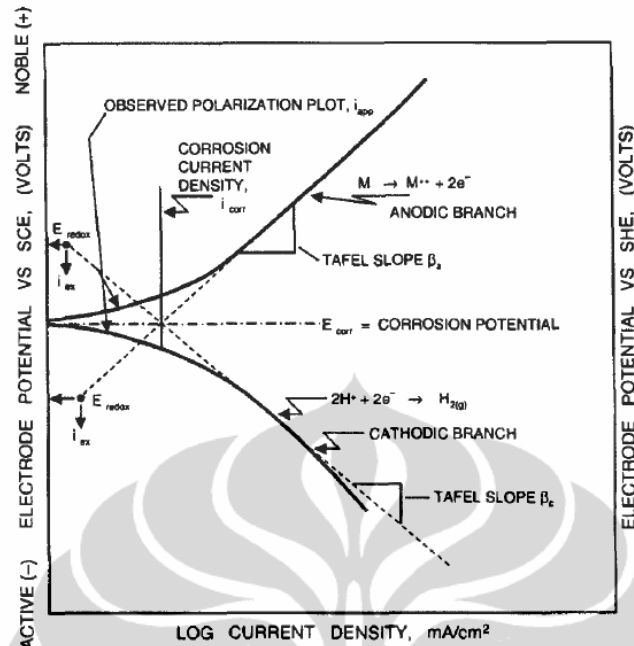
$$EW = \frac{1}{\sum \frac{ni.fi}{Wi}} \quad \dots\dots\dots (2.12)$$

Dimana:

f_i = fraksi massa dari unsur ke-i dalam paduan

W_i = berat atom dari unsur ke-1

n_i = elektron valensi dari unsur ke-i



Gambar 2.17 Hipotesis diagram polarisasi anodik dan katodik (ASTM G.3)^[9]

Untuk menentukan i_{corr} dapat dilakukan dengan cara mengekstrapolasi kurva anodik dan kurva katodik dan titik pertemuan tersebut maka kita sebut sebagai arus korosi (i_{corr}) dan potensial korosi (E_{corr})^[9].

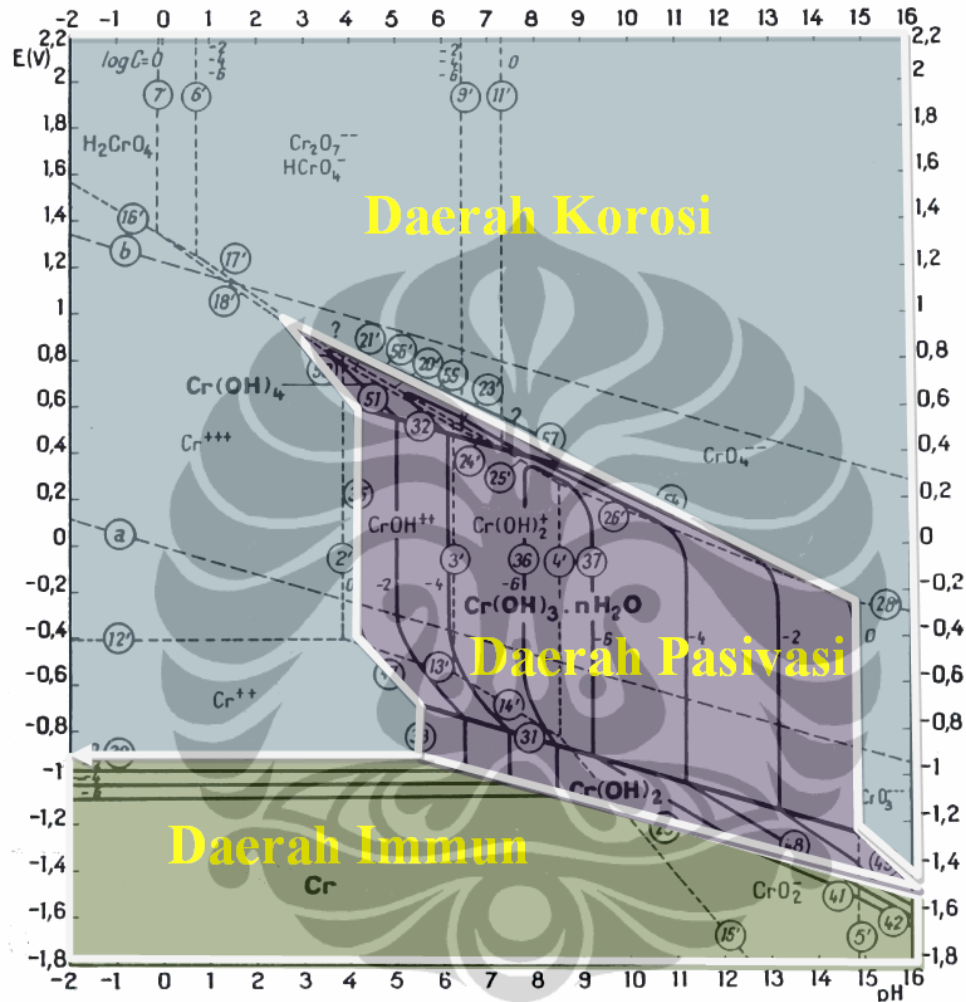
$$\eta_A = \beta_a \log \frac{i_c}{i_o} \quad \dots \dots \dots (2.13)$$

$$\eta_B = \beta_b \log \frac{i_a}{i_o} \quad \dots \dots \dots (2.14)$$

2.10 POTENSIAL-pH DIAGRAM POURBAIX

Potensial-pH diagram pourbaix akan sangat membantu memprediksi apakah proses korosi akan terjadi pada suatu logam dan produk korosi apa yang terjadi. Potensial-pH diagram pourbaix tidak memberikan informasi laju korosi dan berapa besar dampak dari korosi yang terjadi. Contoh potensial-pH diagram pourbaix dari kromium dapat dilihat pada gambar 2.18. Dengan mengukur pH lingkungan dan potensial dari logam maka akan dapat ditentukan apakah logam

kromium akan mengalami korosi, mengalami kondisi pasivasi atau berada dalam kondisi imun.



Gambar 2.18 Potensial-pH diagram pourbaix untuk kromium^[10]