

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. PRINSIP DASAR KOROSI

Ketika logam berada dalam lingkungan yang korosif maka logam tersebut akan menunjukkan reaksi tahan, aktif atau pasif. Logam dikatakan tahan jika tidak terjadi reaksi dan tidak ada korosi pada logam. Bila logam diukur beratnya sebelum dan sesudah dimasukkan dalam larutan maka tidak ada kehilangan berat dari logam tersebut. Sifat tahan berasal dari kestabilan termodinamika dalam lingkungan yaitu reaksi korosi tidak terjadi secara spontan.

Logam mengalami korosi (aktif) jika logam terkorosi dalam larutan. Logam terurai dalam larutan dan membentuk produk korosi yang tidak protektif. Korosi logam akan berlanjut dalam larutan sebab produk korosi tidak menghalangi korosi berikutnya. Korosi dikatakan tinggi jika kehilangan berat logam tinggi [9]. Tabel 2.1 menunjukkan kriteria laju korosi.

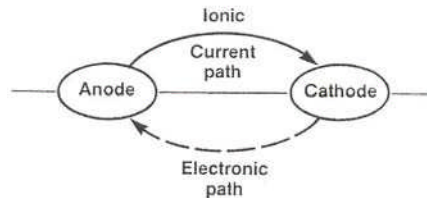
Tabel 2.1 Kriteria laju korosi [10]

Relative Corrosion Resistance ^a	mpy	mm/yr	μm/yr	nm/h	pm/s
Outstanding	< 1	< 0.02	< 25	< 2	< 1
Excellent	1–5	0.02–0.1	25–100	2–10	1–5
Good	5–20	0.1–0.5	100–500	10–50	20–50
Fair	20–50	0.5–1	500–1000	50–150	20–50
Poor	50–200	1–5	1000–5000	150–500	50–200
Unacceptable	200+	5+	5000+	500+	200+

Logam mengalami pasif jika logam terkorosi tetapi produk korosinya mempunyai sifat protektif. Lapisan protektif ini dikenal dengan lapisan pasif. Ketahanan korosi logam berkaitan dengan lapisan pasif tergantung pada ketahanan lapisan pasif. Seandainya lapisan pasif rusak atau terlarut maka logam bisa kembali pada sifat aktif [9].

Ada empat syarat terjadinya korosi. Jika salah satu syarat tidak dipenuhi

maka tidak akan terjadi korosi. Keempat syarat tersebut meliputi : *Anode*, *cathode*, *ionic path* dan *electronic path*. Seperti terlihat dalam Gambar 2.1. *Anode* adalah tempat dimana korosi terjadi, lokasi pada permukaan logam dimana atom logam menuju ke larutan sebagai ion logam dan kehilangan berat terjadi. Reaksi pada *Anode* disebut anodik atau oksidasi dimana elektron dilepaskan.



Gambar 2.1 Empat syarat terjadinya korosi [9]

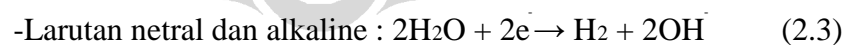
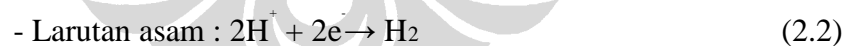
Cathode tidak terjadi korosi dan kehilangan berat. Reaksi pada *cathode* disebut katodik atau reduksi dimana elektron dikonsumsi. *Ionic path* adalah aliran arus yang mengalir dari anodik ke katodik dengan pergerakan muatan ion dalam larutan. Sedangkan *electronic path* adalah pergerakan elektron yang dibangkitkan dari *anode* oleh reaksi anodik bergerak ke *cathode* dimana dikonsumsi oleh reaksi reduksi [9].

Dalam korosi terjadi reaksi anodik dan katodik. Reaksi anodik pada logam dapat ditulis sebagai berikut [10,11] :

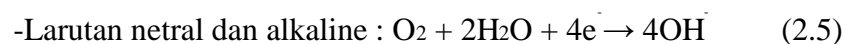
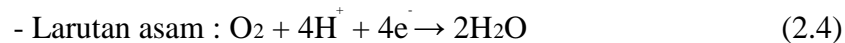


Sedangkan reaksi katodik yang mungkin terjadi pada proses korosi adalah

a. Evolusi gas hidrogen



b. Reduksi Oksigen



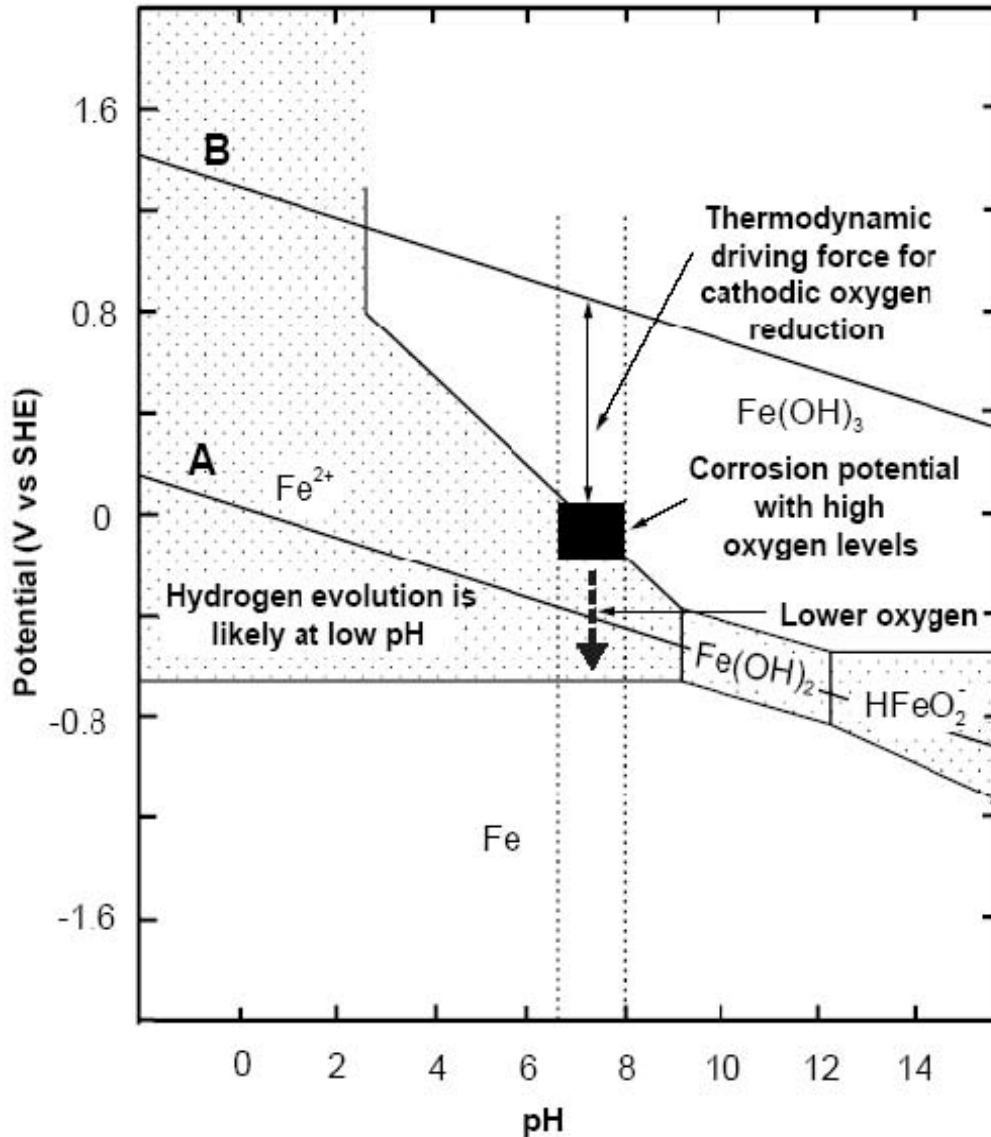
c. Reduksi ion logam



d. Pengendapan logam



Diagram Pourbaix digunakan untuk memprediksi kemungkinan logam dalam kondisi imune, pasif dan korosi. Data yang dibutuhkan dalam menganalisa diagram ini adalah potensial dan pH larutan. Diagram pada kondisi 25°C terlihat pada Gambar 2. 2.



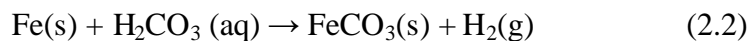
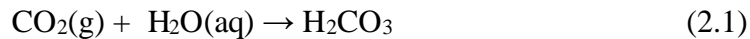
Gambar 2.2. Diagram Pourbaix besi dalam air pada 25°C [12]

2.2. KOROSI CO₂

Korosi adalah suatu proses elektrokimia dimana atom-atom akan bereaksi dengan zat asam membentuk ion positif (kation). Hal ini akan menyebabkan

timbulnya aliran-aliran elektron dari suatu tempat ke tempat yang lain pada permukaan metal.

Salah satu faktor yang mempengaruhi laju korosi adalah karbondioksida (CO₂) , jika karbondioksida dilarutkan dalam air maka akan terbentuk asam karbonat (H₂CO₃) yang dapat menurunkan pH air dan meningkatkan korosifitas, biasanya bentuk korosi berupa pitting yang secara umum reaksinya adalah :



FeCO₃ merupakan produk korosi yang dikenal sebagai sweet corrosion

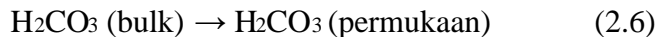
Dayalan *et al.* [2] dalam Jurnal Corrosion 1998 mengajukan mekanisme model untuk korosi karbon dioksida pada baja karbon aliran satu fasa dalam pipa. Mereka mengatakan bahwa seluruh proses korosi CO₂ dapat dibagi menjadi empat tahap. Langkah pertama adalah penguraian karbon dioksida dalam larutan untuk membentuk berbagai jenis reaksi yang menjadi bagian dalam reaksi korosi.

Langkah yang kedua adalah perpindahan komponen reaktan menuju permukaan logam. Langkah yang ketiga melibatkan reaksi elektrokimia (katodik dan anodik) berlangsung di permukaan logam. Langkah yang keempat adalah perpindahan produk korosi menuju larutan. Reaksinya sebagai berikut:

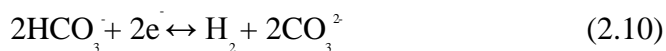
a. Formasi reaktan (bulk)



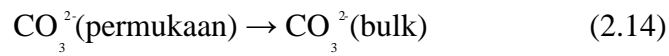
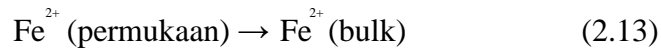
b. Perpindahan reaktan (bulk ke permukaan)



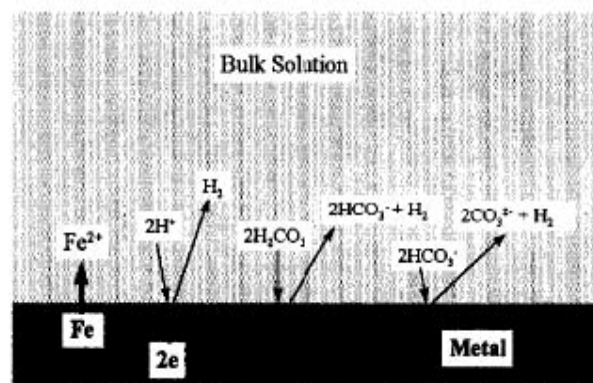
c. Reaksi elektrokimia (permukaan)



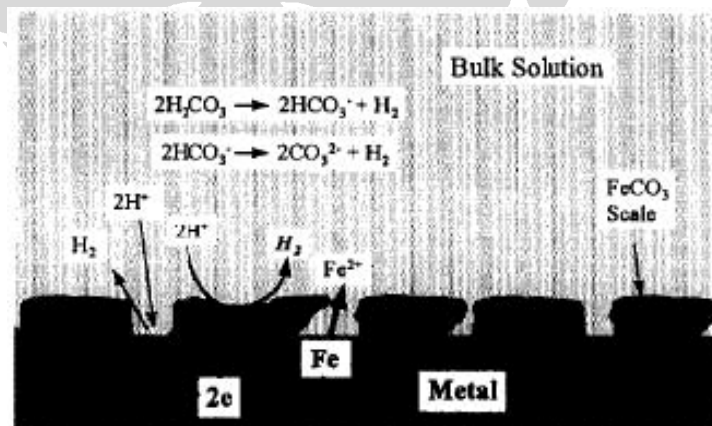
d. Perpindahan produk (permukaan ke bulk)



Dari empat tahapan tersebut dibisa dilihat dalam Gambar 2.1 dan Gambar 2.2. H_2CO_3 , HCO_3^- dan H^+ mengalami reduksi pada permukaan besi dan menyumbangkan korosi.



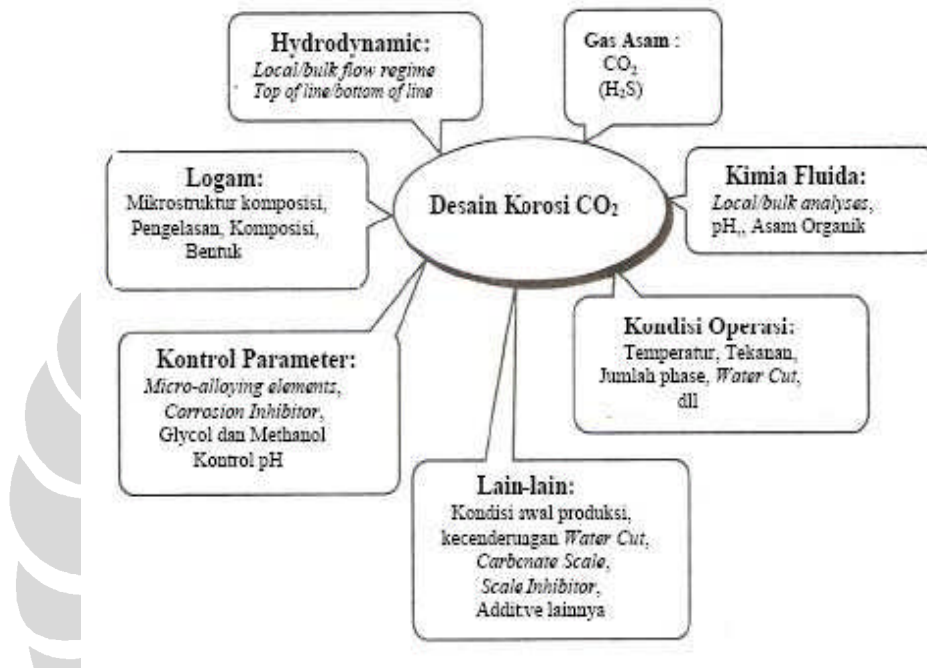
Gambar 2.3. Skematik korosi pada baja [2]



Gambar 2.4. Skematik korosi CO_2 dengan kerak FeCO_3 pada permukaan baja [2]

2.3. FAKTOR YANG MEMPENGARUHI KOROSI CO₂

Faktor-faktor yang mempengaruhi korosi CO₂ pada bahan baja karbon rendah bisa dilihat pada skematik diagram seperti terlihat pada Gambar 2.5 [1]. Parameter yang berhubungan dengan penelitian ini sebagian akan diuraikan secara singkat sebagai berikut:



Gambar 2.5. Parameter yang mempengaruhi korosi CO₂ [1]

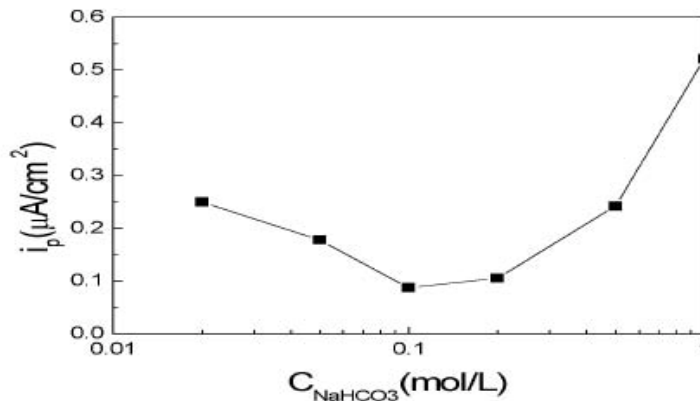
2.3.1 Air

Air yang berhubungan dengan produksi minyak dan gas berasal dari 2 sumber.

- 1 Sebagai air kondensat (*condensate Water*), air yang dibentuk hasil kondensasi uap air dari fase gas.
- 2 Sebagai air reservoir (*reservoir water*), bentukan garam yang terbawa oleh aliran fluida hidrokarbon sumur.

Reservoir water mengandung garam terlarut yang cukup banyak bisa mempengaruhi pH dari system hidrokarbon yang mengandung CO₂. Bikarbonat (HCO₃⁻) bisa menguntungkan karena bisa bermanfaat untuk menambah pH sistem sehingga CO₂ kurang berbahaya.

Dong Junhua [13] dalam penelitiannya menyatakan bahwa ketika konsentrasi bikarbonat lebih besar dari 0,1 mol maka puncak *current density* bertambah dengan bertambahnya konsentrasi bikarbonat seperti terlihat pada Gambar 2.6. Artinya bahwa bikarbonat mempunyai dua pengaruh yang berlawanan yaitu sebagai pemercepat reaksi oksidasi besi dan pembuat pasif pada besi. Ketika konsentrasi bikarbonat kurang dari 0,1 mol maka *current density*



Gambar 2.6. Pengaruh konsentrasi NaHCO_3 terhadap current density [13]

2.3.2 Tekanan Parsial

Korosi CO_2 hasil dari reaksi permukaan baja dengan asam karbonat muncul dari larutan CO_2 dalam fase cairan. Konsentrasi CO_2 dalam fase cairan berhubungan langsung dengan tekanan parsial CO_2 gas dalam keseimbangan dengan fase cairan. Dalam korosi CO_2 , estimasi laju korosi berkaitan erat dengan tekanan parsial dari CO_2 dalam fase gas.

2.3.3 Temperatur

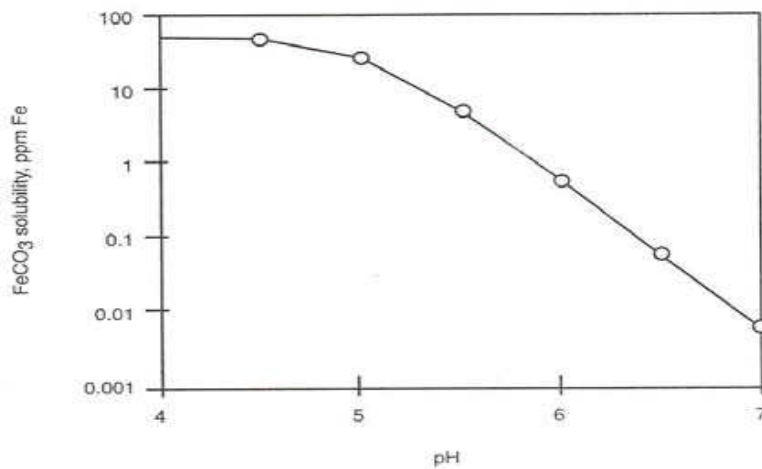
Korosi baja karbon dalam lingkungan CO_2 basah bisa berperan membentuk besi karbonat sebagai hasil produk korosi. Pada temperatur lebih tinggi dari 80°C , kelarutan besi karbonat berkurang karena pembentukan kerak lebih memungkinkan. Sehingga laju korosi berkurang pada temperatur tinggi. Laju korosi bertambah dengan bertambahnya temperatur sampai temperatur $60 - 70^\circ\text{C}$.

2.3.4 pH

Nilai pH adalah parameter penting dalam korosi baja karbon. pH mempengaruhi reaksi elektrokimia dan pengendapan produk korosi dan

pengendapan lainnya. Dengan kondisi produksi dalam fase cair bisa mengandung garam yang akan menyangga pH. Ini cenderung untuk mengurangi laju korosi dan berperan pada kondisi dimana pengendapan lapisan protektif atau *scale* lebih memungkinkan terbentuk.

Pergerakan reduksi H^+ mendominasi reaksi katodik pada pH rendah ($pH < 4.5$), sementara jumlah CO_2 yang terlarut mengatur laju reaksi katodik pada pH lebih tinggi ($pH > 5$). Disamping pengaruh laju reaksi pada katodik dan anodik, pH mempunyai dominan efek pada pembentukan lapisan korosi akibat pengaruhnya pada kelarutan besi karbonat lihat Gambar 2.7. Bisa dilihat bahwa daya larut produk korosi yang dilepaskan selama proses korosi berkurang 5 kali ketika pH bertambah dari 4 ke 5, tetapi 100 kali dengan penambahan pH dari 5 ke 6. Daya larut yang rendah memberikan lebih banyak endapan $FeCO_3$ pada permukaan baja. Hal ini bisa menjelaskan mengapa laju korosi yang rendah ketika pH dalam range 5.5-6.



Gambar 2.7. Kelarutan besi karbonat selama proses korosi pada tekanan parsial CO_2 2 bar dan 40

[13]

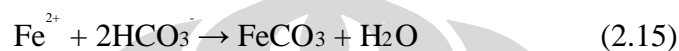
2.4. ENDAPAN KARBONAT

Endapan atau lapisan karbonat yang memberikan proteksi pada permukaan baja tidak bisa dijamin seratus persen. Khususnya dalam daerah yang alirannya tinggi atau pada lasan, rusaknya endapan karbonat bisa berperan pada laju korosi

lokal [1].

Lapisan produk korosi terdiri dari produk korosi yang tak bisa larut (*insoluble*) yaitu besi karbonat (FeCO_3) dan komponen yang tidak bisa terurai (*undissolved*) dari logam dinamakan cementite (Fe_3C). Seperti logam, Fe_3C adalah konduktor elektronik. Oleh karena itu, reaksi korosi katodik bisa terjadi pada permukaan logam itu sendiri. Ini berperan pada korosi galvanik antara logam dasar dengan lapisan Fe_3C yang tidak terurai.

Kelarutan FeCO_3 sebagai fungsi dari konsentrasi ion HCO_3^- , reaksi pengendapan bisa dituliskan dalam bentuk



Sifat lapisan produk korosi dalam sistem yang tidak terlindungi adalah keropos (*porous*) dan ketebalan dalam mikron [15]. Kowata menjelaskan juga bahwa lapisan produk korosi adalah sangat keropos dan mempunyai ukuran lubang yang cukup untuk inhibitor berpindah tempat [16]. Beberapa penelitian yang berhubungan besi karbonat akan dikutip seperti dibawah ini.

Nesic *et al.* [17] dalam Jurnal Corrosion 2003 membuat model mekanis untuk korosi karbon dioksida pada *mild steel* dengan keberadaan lapisan protektif besi karbonat. Penelitian ini digunakan untuk mengetahui pengaruh formasi lapisan protektif besi karbonat dan pengaruh lapisan ini pada proses korosi CO_2 . Dijelaskan bahwa pH, temperatur, tekanan parsial CO_2 dan konsentrasi ion Fe^{2+} serta kondisi kecepatan yang rendah berperan untuk pembentukan lapisan protektif besi karbonat. Laju korosi tidak ada hubungan yang kuat dengan ketebalan lapisan protektif. Laju korosi berkurang dengan cepat jika massa jenis lapisan bertambah. Dijelaskan bahwa keberadaan difusi lapisan yang tebal dari CO_2 terlarut melalui lapisan adalah mekanisme utama yang memberikan reaktan terhadap reaksi korosi pada permukaan logam. Diperlihatkan bahwa terkelupasnya lapisan akan mempunyai sifat protektif yang kurang baik ketika lapisan sangat tebal.

Nesic dan Lee [18] dalam Jurnal Corrosion 2003 membuat model mekanis untuk korosi karbon dioksida pada *mild steel* dengan keberadaan lapisan protektif besi karbonat. Pertumbuhan lapisan terjadi dengan pengendapan besi karbonat yang melebihi kondisi jenuh. Kecepatan pengendapan tergantung pada temperatur

dan konsentrasi lokal yang dihitung dengan pemecahan dua persamaan transport. Pengendapan cenderung membangun lapisan FeCO_3 pada permukaan baja dan mengurangi laju korosi. Pada bagian lain, proses korosi menimbulkan cacat dibawah lapisan endapan akan menambah porositas dan berperan pada laju korosi lebih besar. Lapisan yang sangat protektif dan laju korosi yang rendah disebabkan karena parameter pH, temperatur, tekanan parsial CO_2 dan konsentrasi ion Fe^{2+} tinggi.

F.Yu *et al.* [19] dalam Jurnal Material Letter mengamati kekuatan retak lapisan korosi CO_2 pipa pipeline. Kekuatan lapisan korosi CO_2 diukur dengan vicker indentor pada bagian yang sudah dipoles dan variasi kekuatan retak dengan temperatur pembentukan lapisan diamati. Hasil menunjukkan bahwa lapisan korosi CO_2 dibentuk pada temperatur 60°C sampai 90°C adalah $(\text{Fe,Ca})\text{CO}_3$ dan pada temperatur 115°C adalah $(\text{Fe,Ca, Mg})\text{CO}_3$. ketebalan lapisan berkurang dan jumlah Ca dalam lapisan bertambah dengan kenaikan temperatur pembentukan lapisan. Kekutan retak lapisan korosi CO_2 berkurang dengan kenaikan temperatur pembentukan lapisan.

Omkar A. Nafday dan Srdjan Nesic [20] dalam Jurnal Corrosion 2005 mengamati formasi kerak besi karbonate dan korosi CO_2 dalam asam asetat. Asam asetat dikenal sebagai sumber ion hidrogen dan berperan untuk penambahan laju korosi pada *mild steel*, khususnya pada pH rendah. Proteksi kerak besi karbonat terbentuk pada temperatur tinggi ($>60^\circ\text{C}$) dan nilai pH yang tinggi. Dari hasil penelitian menegaskan bahwa penipisan kerak FeCO_3 dan kehilangan proteksi dalam keberadaan asam asetat. Pengaruh asam asetat pada proteksi kerak FeCO_3 menggunakan 3% NaCl larutan garam pada temperatur 80°C dilakukan dengan kondisi stagnan. Hasilnya tidak ada pengaruh asam asetat pada proteksi kerak FeCO_3 yang ditemukan pada variabel pH dan konsentrasi asam asetat.

G. Lin *et al* [21] dalam Journal Corrosion melakukan penelitian mengenai pengaruh temperatur dan tekanan pada morfologi kerak korosi karbon dioksida.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa bagian melintang kerak produk korosi adalah struktur *double layer*. Maksimum ketebalan kerak ditunjukkan pada temperatur 120°C , sedangkan minimum ketebalan kerak bervariasi dengan temperaturnya. Tekanan parsial CO_2 ketebalan keraknya bervariasi dimana

maksimum ketebalan kerak ditunjukkan pada tekanan parsialnya 6,89 Mpa dan berkurang dengan cepat ketika tekanan parsialnya bertambah.

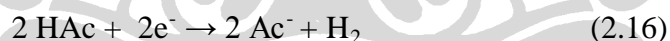
Dong Junhua *et.al* [13] dalam jurnal Materials Research Society 2002, melakukan penelitian korosi baja karbon dalam larutan bikarbonat. Hasil pengukuran polarisasi anodik menunjukkan bahwa bikarbonat mempercepat penguraian anodik dan formasi lapisan luar dari baja karbon pada konsentrasi yang tinggi, mengingat bahwa bikarbonat menghambat proses pada konsentrasi yang rendah.

2.5. ASAM ASETAT

Asam asetat dapat memberikan sumbangan secara keseluruhan terhadap kecepatan korosi dan dapat menaikkan kecepatan korosi *milimeter per year (mpy)* beberapa kali lipat. Asam asetat akan menaikkan kecepatan katodik reaksi (reaksi pelepasan hidrogen) jika konsentrasi mencukupi. Kecepatan korosi dapat dihubungkan dengan konsentrasi asam asetat yang tidak terurai yang berada dalam larutan brine.

Perhitungan kesetimbangan yang melibatkan semua komponen dan reaksi didalam sistem adalah penting untuk memahami dan memperkirakan korosi yang terjadi.

Tiga reaksi katodik adalah



Dimana kecepatan reaksi nomor 2.3 dibatasi oleh hidrasi CO_2

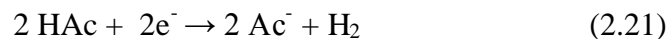


Persamaan 2.16. sampai dengan 2.18. menunjukkan reaksi secara keseluruhan dan bukan untuk menunjukkan rinci mekanisme pengurangan proton. Sumbangan relative dari reaksi – reaksi diatas tergantung dari konsentrasi, suhu dan pH. Pelepasan H_2 dari asam asetat sepertinya di bawah kontrol aktivasi.

Mekanisme reaksi pelarutan besi secara keseluruhan dapat ditunjukkan dengan reaksi berikut



Asam asetat terurai sebagai berikut



Penyebab utama *mild steel* terkorosi adalah asam asetat yang tidak terurai (bebas) HAc, jelas bahwa adanya asam organik adalah penyebab penurunan pH dan terjadinya korosi. Beberapa penelitian sebelumnya menunjukkan kecepatan korosi CO₂ bertambah ketika asam asetat ditambahkan (ini akan menurunkan pH) dan mengapa kecepatan korosi CO₂ menurun ketika sodium asetat ditambahkan (ini akan menaikkan pH), kemudian disimpulkan bahwa pada pH tinggi, seperti pada pH 6,6, tidak ada pengaruh dari korosi CO₂, karena hampir 98% asam asetat ada dalam keadaan ionnya (Ac⁻). Ini adalah kesimpulan umum dengan adanya asam organik mempengaruhi terbentuknya lapisan proteksi film FeCO₃[20].

2.6. LSI DAN RSI LARUTAN

Untuk mengetahui kecenderungan suatu larutan itu bersifat korosif atau tidak dan scaling atau tidak, kita bisa menggunakan rumus seperti berikut ini [6] *Langelier Saturation Index* (LSI)

$\text{LSI} = \text{pH} - \text{pH}_s$ (2.23) Nilai LSI mempunyai nilai negatif, nol dan positif seperti terlihat pada tabel 2.12. Nilai negatif artinya larutan akan bersifat korosif. Nilai nol artinya larutan akan bersifat netral. Sedangkan nilai positif artinya larutan akan pengendapan (*scaling*). *Ryznar Stability Index* (RSI).

$\text{RSI} = 2 \text{pH}_s + \text{pH}$ (2.24) Nilai RSI dibagi menjadi 3 bagian seperti terlihat pada Tabel 2.2. Nilai 6-6,5 artinya larutan netral. Dibawah nilai 6-6,5 artinya larutan cenderung mengendap sedangkan nilai diatas 6-6,5 artinya larutan bersifat semakin korosif.

$$\text{pH}_s = (9 + a + b) - (c + d) \quad (2.25)$$

dimana : $a = (\log (\text{TDS}) - 1) / 10$

$$b = -13.2 * \log (T) + 34.55$$

$$c = \log (C) - 0.4$$

$$d = \log (A)$$

TDS = total dissolved solids (mg/l)

T = temperature (K)

C = calcium hardness (konsentrasi CaCO_3)(mg/l)

A = alkalinitas (mg/l)

pH = pH larutan

Tabel 2.2 Skala LSI dan RSI

[6]

Index		Tendency of water
LSI	RSI	
2	< 4	Heavy scale forming, nonaggressive
0,5	5 ~ 6	Slightly scale forming and midly aggressive
0	6 ~ 6,5	Balanced or at CaCO_3 saturation
-0,5	6,5 ~ 7	Nonscaling and slightly aggressive
-2	> 8	Undersaturated, very aggressive

2.7. PENENTUAN LAJU KOROSI

Untuk mengukur laju korosi selama penelitian menggunakan metode *weight gain and loss (WGL)*. Sesuai dengan standar ASTM G31 [34] bahwa rumus untuk mencari laju korosi sebagai berikut :

$$\text{Laju korosi (CR)} = \frac{KW}{ATD} \text{ mpy}$$

Dimana : K = konstanta ($3,45 \times 10^6$)

W = berat yang hilang (gram)

A = luas sampel yang terendam (cm^2)

T = waktu perendaman (jam)

D = masa jenis logam (*mild steel* = $7,86 \text{ g/cm}^3$)