

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Baja

Baja merupakan paduan antara besi (Fe) dan karbon (C) dengan penambahan paduan lainnya. Baja paling banyak digunakan sebagai produk akhir seperti komponen otomotif, tranformer listrik dan untuk proses manufaktur lainnya seperti proses pembuatan lembaran besi, proses ekstrusi dan lain-lain. Dasar pemilihan pemakaian baja ini seiring dengan terus berkembangnya industri otomotif dan kebutuhan masyarakat akan kendaraan bermotor, komponen permesinan, ban konstruksi dan bidang lainnya terutama didasarkan pada sifat mekaniknya jika sifat logam sangat keras sangat sulit dalam pembentukannya. Kemampuan pengerasan baja (hardenability) memiliki rentangan yang besar sehingga dapat disesuaikan dengan sifat mekanik yang sesuai dengan yang diinginkan dari baja itu [Troxell,1998].

Paduan logam baja karbon rendah yang terdiri besi (Fe) dan unsur-unsur karbon (C), Silikon (Si), Mangan (Mn), Phosfor (P) dan unsur lainnya. Salah satu tujuan terpenting dalam pengembangan material adalah menentukan apakah struktur dan sifat-sifat material optimum, agar daya tahan yang dicapai maksimum.

Menurut [Indarto,2009] pengaruh unsur paduan pada bahan baja karbon adalah sebagai berikut:

A. Carbon (C)

Karbon merupakan unsur terpenting yang dapat meningkatkan kekerasan dan kekuatan baja. Kandungan karbon di dalam baja sekitar 0,1%-1,7%, sedangkan unsur lainnya dibatasi sesuai dengan kegunaan baja. Unsur paduan yang bercampur di dalam lapisan baja adalah untuk membuat baja bereaksi terhadap pengerjaan panas dan menghasilkan sifat-sifat yang khusus. Karbon pada baja dapat meningkatkan kekuatan dan kekerasan tetapi jika berlebihan akan menurunkan ketangguhan (*toughness*).

B. Mangan (Mn)

Semua baja mengandung mangan karena sangat dibutuhkan dalam proses pembuatan baja. Kandungan mangan kurang lebih 0,6% tidak mempengaruhi sifat baja, dengan kata lain mangan tidak memberikan pengaruh besar pada struktur baja dalam jumlah yang rendah. Penambahan unsur mangan dalam baja dapat menaikkan kuat tarik tanpa mengurangi atau sedikit mengurangi regangan, sehingga baja dengan penambahan mangan memiliki sifat kuat dan ulet. Mangan dapat mencegah terjadinya *hot shortness* (kegetasan pada suhu tinggi) terutama pada saat pengerolan panas.

C. Phospor (P)

Unsur ini membuat baja mengalami retak dingin (*cold shortness*) getas pada suhu rendah, sehingga tidak baik untuk baja yang diberikan beban benturan pada suhu rendah. Tetapi efek baiknya adalah dapat menaikkan fluiditas yang membuat baja dapat mudah dirol panas. Kadar *Phospor* dalam baja biasanya kurang dari 0,05%.

D. Sulfur (S)

Sulfur dapat menjadikan baja getas pada suhu tinggi, karena itu dapat merugikan baja yang dipakai pada suhu tinggi, disamping itu menyulitkan pengerjaan seperti dalam pengerolan panas atau proses lainnya. Kadar sulfur harus dibuat serendah-rendahnya yaitu lebih rendah dari 0,05%.

E. Silikon (Si)

Silikon merupakan unsur paduan yang ada pada setiap baja dengan kandungan lebih dari 0,4% yang mempunyai pengaruh untuk menaikkan tegangan tarik dan menurunkan laju pendinginan kritis.

F. Nikel (Ni)

Nikel mempunyai pengaruh yang sama seperti mangan, yaitu memperbaiki kekuatan tarik dan menaikkan sifat ulet, tahan panas, jika pada baja paduan terdapat unsur nikel sekitar 25% maka baja dapat tahan terhadap korosi. Unsur nikel yang bertindak sebagai tahan karat (korosi) disebabkan nikel bertindak sebagai lapisan penghalang yang melindungi permukaan baja.

G. Kromium (Cr)

Sifat unsur kromium dapat menurunkan laju pendinginan kritis (kromium sejumlah 1,5% cukup meningkatkan kekerasan dalam minyak). Penambahan kromium pada baja menghasilkan struktur yang lebih halus dan membuat sifat baja dikeraskan lebih baik karena kromium dan karbon dapat membentuk karbida.

Kromium dapat menambah kekuatan tarik dan keplastisan serta berguna juga dalam membentuk lapisan pasif untuk melindungi baja dari korosi serta tahan terhadap suhu tinggi.

2.1.1. Klasifikasi Baja

Menurut ASM handbook vol. 1:329 (1993), baja dapat diklasifikasikan berdasarkan komposisi kimianya seperti kadar karbon dan paduan yang digunakan. Adapun klasifikasi baja berdasarkan komposisi kimianya adalah sebagai berikut :

2.1.2. Baja Karbon

Baja karbon adalah paduan antara besi dan karbon dengan sedikit Si, Mn, P, S, dan Cu. Sifat baja karbon sangat tergantung pada kadar karbon, bila kadar karbon naik maka kekuatan dan kekerasan juga akan bertambah tinggi. Karena itu baja karbon dikelompokkan berdasarkan.

[Wiryosumarto,2004]

a. Baja Karbon Rendah

Baja karbon rendah memiliki kandungan karbon dibawah 0,3%. Baja karbon rendah sering disebut dengan baja ringan (*mild steel*) atau baja perkakas. Jenis baja yang umum dan banyak digunakan adalah jenis *cold roll steel* dengan kandungan karbon 0,08% - 0,30% yang bias digunakan untuk *body* kendaraan.

b. Baja Karbon Sedang

Baja karbon sedang merupakan baja yang memilki kandungan karbon 0,30% - 0,60%. Baja karbon sedang mempunyai kekuatan

yang lebih dari baja karbon rendah dan mempunyai kualitas perlakuan panas yang tinggi, tidak mudah dibentuk oleh mesin, lebih sulit dilakukan untuk pengelasan, dan dapat dikeraskan (*diquenching*) dengan baik. Baja karbon sedang banyak digunakan untuk poros, rel kereta api, roda gigi, pegas, baut, dan komponen mesin yang membutuhkan kekuatan tinggi dan lain-lain.

c. Baja Karbon Tinggi

Baja karbon tinggi memiliki kandungan karbon paling tinggi jika dibandingkan dengan baja karbon yang lain yakni 0,60% - 1,7% C dan memiliki tahan panas yang tinggi, kekerasan tinggi, namun keuletannya lebih rendah. Baja karbon tinggi mempunyai kekuatan tarik paling tinggi dan banyak digunakan untuk material *tools*. Salah satu aplikasi dari baja ini adalah dalam pembuatan kawat baja dan kabel baja.

2.1.3. Baja Paduan

Menurut [Amanto,1999] baja paduan didefinisikan sebagai suatu baja yang dicampur dengan satu atau lebih unsur campuran seperti nikel, mangan, molibdenum, kromium, vanadium, dan wolfram yang berguna untuk memperoleh sifat-sifat baja yang dikehendaki seperti sifat kekuatan, kekerasan, dan keuletannya. Paduan dari beberapa unsur yang berbeda memberikan sifat khas pada baja. Misalnya baja yang dipadu dengan Ni dan Cr akan menghasilkan baja yang mempunyai sifat keras dan ulet. Berdasarkan kadar paduannya baja paduan dibagi menjadi tiga macam, yaitu:

a. Baja paduan rendah (*Low Alloy Steel*)

Baja paduan rendah merupakan baja paduan yang elemen paduannya kurang dari 2,5% wt misalnya unsur Cr, Mn, S, Si, P, dan lain-lain. Memiliki kadar karbon sama seperti baja karbon, tetapi ada sedikit unsur paduan. Dengan menambah unsur paduan, kekuatan dapat dinaikkan tanpa mengurangi keuletannya, kekuatan fatik, daya tahan terhadap korosi, aus dan panas. Aplikasinya banyak digunakan pada kapal, jembatan, roda kereta api, ketel uap, tangki gas. Pipa gas dan sebagainya.

b. Baja paduan menengah (*Medium Alloy Steel*)

Baja paduan menengah merupakan baja paduan yang elemen paduannya 2,5%-10% wt misalnya unsur Cr, Mn, S, Si, P, dan lain-lain.

c. Baja paduan tinggi (*High Alloy Steel*)

Baja paduan menengah merupakan baja paduan yang elemen paduannya lebih dari 10% wt misalnya unsur Cr, Mn, S, Si, P, dan lain-lain. Contohnya baja tahan karat, baja perkakas dan baja mangan. Aplikasinya digunakan pada perkakas, baja mangan, bearing, bejana tekan, baja pegas, *cutting tools*, frog rel kereta api dan lain sebagainya.

[Amstead,1993] melaporkan pada umumnya, baja paduan memiliki sifat yang unggul daripada baja karbon biasa, diantaranya:

1. Keuletan yang tinggi tanpa pengurangan kekuatan tarik.

2. Tahan terhadap korosi dan keausan yang tergantung dari jenis paduannya.
3. Tahan terhadap perubahan suhu, ini berarti bahwa sifat fisisnya tidak banyak berubah.
4. Memiliki butiran halus dan homogen.

2.2. Baja A238

Dalam penelitian ini jenis material yang digunakan yaitu baja A238 yang merupakan baja paduan rendah *molybdenum* yang mengandung kromium dengan kandungan karbon 0,38%. Baja A238 mempunyai komposisi kimia (0,28-0,38%) C; (0,40-0,80%) Mn; (0,035%) P; (0,04%) S; (0,15-0,30%) Si; (0,80-2%) Cr; (0,15-0,25%) Mo.

2.3. Aluminium

Aluminium adalah logam yang berwarna putih perak dan tergolong ringan yang mempunyai masa jenis $2,7 \text{ gram/cm}^{-3}$. Sifat-sifat yang dimiliki aluminium antara lain:

1. Ringan, tahan korosi dan tidak beracun maka banyak digunakan untuk alat rumah tangga seperti panci, wajan dan lain-lain.
2. Reflektif dalam bentuk aluminium foil digunakan sebagai pembungkus makanan, obat-obatan, dan rokok.
3. Daya hantar listrik dua kali lebih besar dari Cu maka Al digunakan sebagai kabel tiang listrik.
4. Paduan Al dengan logam lainnya menghasilkan logam yang kuat seperti, Duralium (campuran Al, Cu, Mg) untuk pembuatan badan pesawat.
5. Al sebagai zat reduktor untuk oksida MnO_2 dan Cr_2O_3 .

Aluminium terdapat sangat melimpah dalam kulit bumi, yaitu sekitar 7,6 %. Dengan kelimpahan sebesar itu, aluminium merupakan unsur ketiga terbanyak setelah oksigen dan silikon. Namun, aluminium tetap logam yang mahal karena pengolahannya sukar. Mineral aluminium yang bernilai ekonomis adalah baukit yang merupakan satu-satunya sumber aluminium. Kriolit digunakan pada peleburan aluminium, sedangkan tanah liat banyak digunakan untuk membuat batu bata dan keramik.



Gambar 2.1. Aluminium.

2.4. Pelapisan Dengan Metode Pencelupan (*Hot Dipping*)

Pelapisan hot dipping adalah pelapisan logam dengan cara mencelupkan pada sebuah material yang terlebih dahulu dilebur dari bentuk padat menjadi cair pada sebuah pot atau tangki, menggunakan energi dari gas pembakaran atau menggunakan energi alternatif seperti panas listrik. Titik lebur yang digunakan pada pelapisan material ini adalah biasanya beberapa ratus derajat celcius (tidak melebihi 1000 °C).

Dalam metode hot dipping ini, struktur material yang akan dilapisi dicelupkan ke dalam bak berisi lelehan logam pelapisan. Antara logam pelapisan dan logam yang dilindungi terbentuk ikatan metalurgi yang baik karena terjadi

perpaduan proses antarmuka (*Interface Alloying*). Pengaturan tebal lapisan dalam proses ini sulit, lapisan cenderung tidak nyata, yaitu tebal pada permukaan sebelah bawah tetapi tipis pada permukaan sebelah atas. Meskipun demikian, seluruh permukaan yang terkena lelehan logam itu akan terlapsi. Proses hot dipping terbatas untuk logam-logam yang memiliki titik lebur rendah, misalnya: timah, seng dan aluminium [Trethewey,1991].

Proses aplikasi pelapisan *hot dipping* dengan pelapis aluminium sebagai contoh produknya.



Gambar 2.2. Instalasi pipa.

2.5. Prinsip Dasar *Hot Dipping*

Sebelum dilapsi dalam proses hot dipping permukaan benda kerja harus bersih dari kotoran seperti lemak, oksida dan kotoran lain. Lapisan yang terbentuk relatif tipis. Dalam pelaksanaan proses ini haruslah dipenuhi persyaratan antara lain:

1. Permukaan benda kerja yang dilapsi harus bersih dan bebas dari kotoran.
Oleh karenanya harus dibersihkan terlebih dahulu dengan larutan pembersih yang digunakan untuk *hot dipping*.

2. Logam yang akan dilapisi harus mempunyai titik lebur yang lebih tinggi dan untuk logam pelapis (timah, seng atau aluminium mempunyai titik lebur yang lebih rendah).
3. Jumlah deposit logam yang akan melapisi permukaan benda hendaknya proposional.

2.6. Perencanaan *Hot Dipping*

Penentuan ketebalan suatu lapisan *hot dipping* tergantung pada lingkungan operasi yang diinginkan. Beberapa aplikasi tentu telah ditentukan spesifikasi yang diijinkan. Dalam pelapisan dengan *hot dipping* ketebalan yang benar - benar merata sulit dicapai. Ketebalan yang diperoleh satuan waktu tertentu sangat ditentukan oleh kemampuan logam yang akan dilapisi untuk mengikat logam cair yang akan melapisi.

Hal ini disebabkan oleh rancangan benda berbagai bentuk dan juga pengaruh logam pelapis dan logam yang dilindungi untuk membentuk ikatan metalurgi yang baik karena terjadinya perpaduan proses antarmuka (*Interface Alloying*).

2.7. Tahap Persiapan Pelapisan

Sebelum melakukan pelapisan terlebih dulu harus dipastikan bahwa permukaan benda (substrat) yang dilapisi sudah bersih dan bebas dari kotoran. Dalam tahap persiapan ini selain dimaksudkan untuk menghilangkan pengotor juga mendapatkan keadaan fisik yang baik. Bila tahap persiapan dikerjakan dengan baik dan benar, biasanya akan menghasilkan proses *hot dipping* dengan kualitas baik. Oleh karena itu tahap persiapan penting

untuk diperhatikan dalam proses *hot dipping*. Zat pengotor yang dianggap mempengaruhi proses pelapisan *hot dipping* antara lain :

- a. Senyawa organik, minyak, gemuk dan lapisan polimer.
- b. Partikel-partikel halus yang tersuspensi didalam senyawa organik tersebut diatas.
- c. Senyawa oksida atau produk korosi lainnya.

Adapun proses pembersihan permukaan yang akan dilapisi dapat dilakukan sesuai dengan jenis pengotor yang menempel pada permukaan spesimen, namun proses pembersihan ini dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu:

1. Proses pembersihan secara fisik (mekanik)

Pembersihan secara fisik dapat berupa pengamplasan dengan menggunakan mesin gerinda, yang meliputi menghaluskan permukaan yang tidak rata dan penghilangan goresan-goresan serta beram-beram yang menempel pada permukaan spesimen.

2. Proses pembersihan secara kimiawi

Proses pembersihan secara kimiawi merupakan proses pembersihan pengotor yang menempel pada permukaan spesimen dengan menggunakan bahan-bahan kimia. Proses pembersihan ini meliputi:

- a. *Degreasing*

Proses *degreasing* merupakan proses yang bertujuan untuk menghilangkan kotoran, minyak, lemak, cat dan kotoran padat lainnya yang menempel pada permukaan spesimen. Proses pembersihan dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH (soda

kaustik) dengan konsentrasi 5% – 10% pada suhu 70 °C – 90 °C selama kurang lebih 10 menit.

b. *Rinsing I*

Proses *rinsing I* bertujuan untuk membersihkan soda kaustik pada proses *degreasing* yang masih menempel pada permukaan spesimen dalam dengan menggunakan air bersih pada temperatur kamar.

c. *Pickling*

Proses *pickling* bertujuan untuk menghilangkan karat yang melekat pada permukaan spesimen dengan cara dicelupkan ke dalam larutan HCl (asam klorida) atau larutan H₂SO₄ (asam sulfat) dengan konsentrasi 10% – 15% selama 15 – 20 menit.

d. *Rinsing II*

Proses *rinsing II* bertujuan untuk membersihkan larutan HCl atau H₂SO₄ yang menempel pada spesimen saat proses *pickling* dengan menggunakan air bersih pada temperatur kamar.

e. *Fluxing*

Proses dimana baja sebelum dicelupkan ke aluminium cair terlebih dahulu dilumuri dengan aluminium flux. Tahap akhir perlakuan awal ini adalah pengering baja tersebut di dalam udara dengan temperatur kamar selama 10 menit. Proses *fluxing* dilakukan dengan tujuan:

1. Sebagai lapisan dasar untuk memperkuat lapisan aluminium pada saat dilakukan proses pelapisan.
2. Sebagai katalisator reaksi terjadinya pelapisan Fe-Al.
3. Untuk menghindari terjadinya proses oksidasi.

f. *Drying*

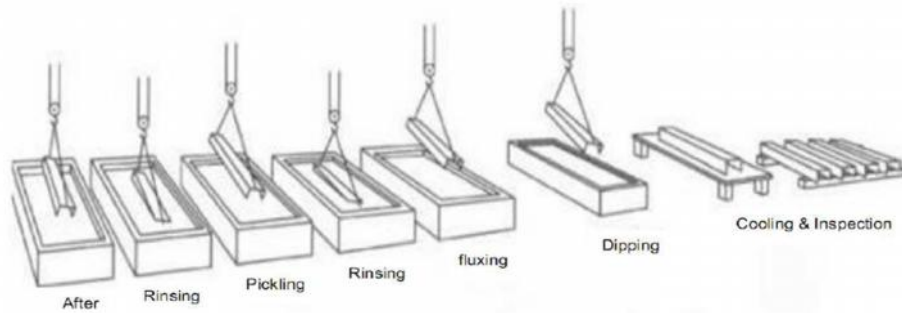
Proses *drying* merupakan proses pengeringan dan pemanasan awal dengan menggunakan gas panas yang suhunya kurang lebih 150°C, tujuan dari dilakukannya hal tersebut adalah untuk menghilangkan cairan yang mungkin terdapat pada permukaan spesimen yang dapat menyebabkan terjadinya ledakan uap saat proses *Hot Dipping* berlangsung.

g. *Dipping*

Proses *dipping* adalah proses akhir yang dilakukan dengan mencelupkan baja ke dalam Aluminium cair. Untuk waktu pencelupan yang akan dilakukan dalam proses pelapisan ini adalah 1 menit.

h. *Cooling*

Proses ini adalah proses pendinginan material yang telah melalui proses *Hot dipping* dengan cara mencelupkan ke dalam air agar lapisan logam yang melapisi segera mendingin.



Gambar 2.3. Proses *Hot Dipping*.

2.8. Hot Dipping Aluminium

Dalam pemanfaatan logam terutama aluminium untuk pelapisan, ada dua jenis pelapisan *hot dipping* aluminium yaitu :

1. Pelapisan aluminium type 1 (Pelapisan Al-Si).

Lapisan ini adalah lapisan yang tipis yaitu dengan ketebalan menurut kelasnya. Untuk kelas 40 tebal lapisannya adalah 20-25 μm dan untuk kelas 25 biasanya untuk kepentingan tertentu yaitu pelapisan 12 μm . Silikon yang dicampurkan pada type 1 ini rata-rata adalah 5-11% untuk perintah mencegah pembentukan lapisan tebal antara logam besi-aluminium, dimana akan merusak pelekatan lapisan dan kemampuan untuk membentuk.

2. Pelapisan aluminium type 2 (Al Murni).

Lapisan ini adalah lapisan yang ketebalnya 30-50 μm . Aluminium yang digunakan adalah aluminium murni. Produk yang dihasilkan biasanya digunakan pada kontruksi luar ruangan yaitu : atap rumah, pipa air bawah tanah, menara yang memerlukan ketahanan korosi udara. Pada

lingkungan perairan laut, pelapisan ini sangat baik ketahannya terhadap korosi celah [Townsend,1994].

2.9. Proses Pelapisan Aluminium Pada Baja Paduan Rendah

Baja karbon rendah yang mengalami pelapisan dengan cara pencelupan dengan menggunakan aluminium yang telah dicairkan dengan menggunakan berbagai waktu pencelupan dengan titik lebur aluminium 660 °C akan menambah pelapisan pada baja paduan rendah. Hasil penelitian menunjukan bahwa lapisan aluminium terdiri atas lapisan luar aluminium yaitu FeAl_3 dan lapisan utamanya Fe_2Al_5 [Chaur-Jeng Wang, 2009].

Baja karbon rendah yang mengalami proses *hot dipping* dengan menggunakan aluminium umumnya menggunakan tungku pada temperatur lingkungan, yang berkaitan dengan pembentukan Al_2O_3 yang baik sebagai lapisan permukaan pada baja karbon rendah. Hal ini berguna untuk mencegah proses oksidasi ketika baja digunakan pada temperatur yang tinggi.

Struktur mikro yang terbentuk melindungi baja karbon rendah yang terdiri dari komposisi pada saat pencelupan lapisan aluminium yang dibentuk oleh baja dan aluminium yang mengalami interdifusi sepanjang proses pencelupan. Dalam pengujian pelapisan aluminium pada baja karbon rendah bertujuan untuk mengetahui ketebalan lapisan dari proses hot dipping dengan waktu tahan yang telah ditentukan akan didapat tebal lapisan oksida, yang menunjukan dimana untuk tiap stripnya mewakili 5 μm . Dari ketebalan yang akan diperoleh akan menghasilkan ketahanan terhadap korosi yang terjadi.

2.10. Oksidasi

Oksidasi adalah peristiwa yang biasa terjadi jika metal bersentuhan dengan oksigen. Dalam reaksi kimia dimana oksigen tertambahkan pada unsur lain disebut oksidasi dan unsur yang menyebabkan terjadinya oksidasi disebut unsur pengoksidasi. Setiap reaksi dimana oksigen dilepaskan dari suatu senyawa merupakan reaksi *reduksi* dan unsur yang menyebabkan terjadinya reduksi disebut unsur pereduksi.

Jika satu materi teroksidasi dan materi yang lain tereduksi maka reaksi demikian disebut reaksi reduksi-oksidasi, disingkat reaksi redoks (redox reaction). Reaksi redoks terjadi melalui transfer elektron. Tidak semua reaksi redoks melibatkan oksigen. Akan tetapi semua reaksi redoks melibatkan transfer elektron dari materi yang bereaksi. Jika satu materi kehilangan elektron, materi ini disebut teroksidasi. Jika satu materi memperoleh elektron, materi ini disebut tereduksi.

Dalam reaksi redoks, satu reagen teroksidasi yang berarti menjadi reagen pereduksi dan reagen lawannya tereduksi yang berarti menjadi reagen pengoksidasi.

2.10.1. Proses Oksidasi

Kecenderungan metal untuk bereaksi dengan oksigen didorong oleh penurunan energi bebas yang mengikuti pembentukan oksidanya. Perubahan energi bebas dalam pembentukan oksida untuk beberapa unsur terlihat pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Energi bebas pembentukan oksida (per atom oksigen) pada 500 K.

No	Unsur	Energi Bebas (kkal)
1	Kalsium	-138,2
2	Magnesium	-130,8
3	Aluminium	-120,7
4	Titanium	-101,2
5	Natrium	-83,0
6	Chrom	-81,6
7	Zink	-71,3
8	Hidrogen	-58,3
9	Besi	-55,5
10	Kobalt	-47,9
11	Nikel	-46,1
12	Tembaga	-31,5
13	Perak	+0,6
14	Emas	+10,5

Kebanyakan unsur yang tercantum dalam tabel 2.1 memiliki energi bebas pembentukan oksida bernilai negatif, yang berarti bahwa unsur ini dengan oksigen mudah bereaksi membentuk oksida. Perak dan emas dalam tabel 2.1 memiliki energi bebas pembentukan oksida positif. Unsur ini tidak membentuk oksida. Namun material ini bersentuhan dengan udara akan terlapisi oleh oksigen, atom-atom oksigen terikat ke permukaan material ini dengan ikatan lemah, mekanisme pelapisan ini disebut *adsorbsi*.

Sesungguhnya tidaklah mudah memperoleh permukaan padatan yang benar-benar bersih. Upaya pembersihan permukaan bisa dilakukan dalam ruangan vakum sangat tinggi (10^{-10} mm.Hg), namun vacuum tinggi saja tidaklah cukup, proses pembersihan harus disertai pemanasan ion agar oksida terbebas dari permukaan.

Namun permukaan yang sudah bersih ini akan segera terlapisi molekul gas jika tekanan dalam ruang vakum menurun. Jika gas yang berada dalam ruang vakum adalah gas mulia, pelapisan permukaan terjadi secara *adsorpsi*. Sementara itu atom-atom dipermukaan material pada umumnya membentuk lapisan senyawa apabila bersentuhan dengan oksigen. Senyawa dengan oksigen ini benar-benar merupakan hasil proses reaksi kimia dengan ketebalan satu atau dua molekul, pelapisan ini mungkin juga berupa lapisan oksigen satu atom yang disebut *kemisorpsi* (*chemisorbtion*).

Lapisan oksida di permukaan metal bisa berpori (dalam kasus natrium, kalium, magnesium) bisapula rapat tidak berpori (dalam kasus besi, tembaga, nikel). Muncul atau tidak munculnya pori pada lapisan oksida berkorelasi dengan perbandingan volume oksida yang terbentuk dengan volume metal yang teroksidasi. Perbandingan ini dikenal sebagai *Pilling-Bedworth Ratio* :

$$\frac{\text{Volume oksida}}{\text{volume metal}} = \frac{M}{D} / \frac{am}{d} = \frac{Md}{amD} \quad (2.1)$$

Keterangan:

M = Berat molekul oksida (dengan rumus $MaOb$)

D = Kerapatan oksida

a = Jumlah atom metal per molekul oksida

m = Berat atom metal

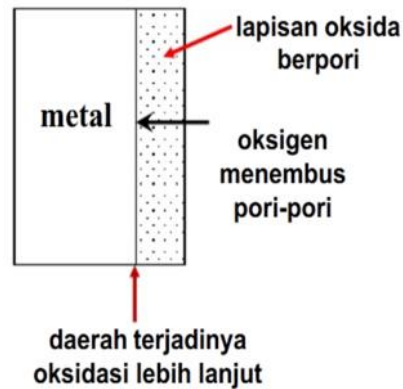
d = Kerapatan metal

Jika rasio volume oksida-metal kurang dari satu, lapisan oksida yang terbentuk akan berpori. Jika rasio volume oksida metal mendekati satu atau sedikit lebih dari satu maka lapisan oksida yang terbentuk adalah rapat, tidak berpori. Jika rasio ini jauh lebih besar dari satu, lapisan oksida akan retak-retak.

2.10.2. Penebalan Lapisan Oksida

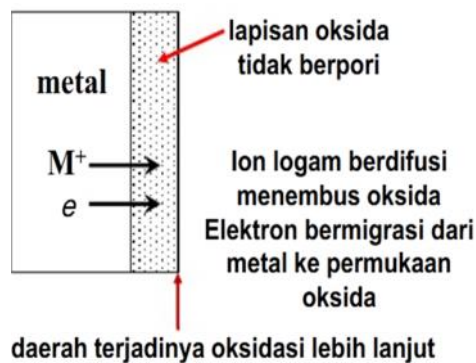
Pada umumnya lapisan oksida yang terjadi di permukaan metal cenderung menebal. Berikut ini beberapa mekanisme yang mungkin terjadi:

- a. Jika lapisan oksida yang pertama-tama terbentuk adalah berpori, maka molekul oksigen bisa masuk melalui pori-pori tersebut dan kemudian bereaksi dengan metal di perbatasan metaloksida. Lapisan oksida bertambah tebal. Situasi ini terjadi jika rasio volume oksida-metal kurang dari satu. Lapisan oksida ini bersifat non-protektif, tidak memberikan perlindungan pada metal yang dilapisinya terhadap proses oksidasi lebih lanjut.



Gambar 2.4. Lapisan Oksida berpori.

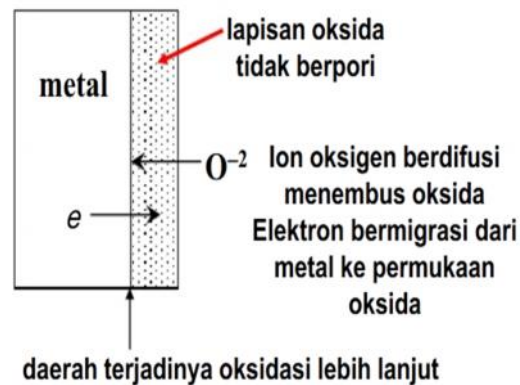
- b. Jika lapisan oksida tidak berpori, ion metal bisa berdifusi menembus lapisan oksida menuju bidang batas oksida-udara; dan di perbatasan oksida-udara ini metal bereaksi dengan oksigen dan menambah tebal lapisan oksida yang telah ada. Proses oksidasi berlanjut di permukaan. Dalam hal ini elektron bergerak dengan arah yang sama agar pertukaran elektron dalam reaksi ini bisa terjadi.



Gambar 2.5. Lapisan Oksida tidak berpori.

- c. Jika lapisan oksida tidak berpori, ion oksigen dapat berdifusi menuju bidang batas metal-oksida dan bereaksi dengan metal di bidang batas metal-oksida. Elektron yang dibebaskan dari permukaan logam tetap

bergerak ke arah bidang batas oksida-udara. Proses oksidasi berlanjut di perbatasan metal-oksida.



Gambar 2.6. Lapisan Oksida tidak berpori.

Mekanisme lain yang mungkin terjadi adalah gabungan antara 2 dan 3 dimana ion metal dan elektron bergerak ke arah luar sedangkan ion oksigen bergerak ke arah dalam. Reaksi oksidasi bisa terjadi di dalam lapisan oksida [Sudaryatno,2011].

Terjadinya difusi ion, baik ion metal maupun ion oksigen, memerlukan koefisien difusi yang cukup tinggi. Sementara itu gerakan elektron menembus lapisan oksida memerlukan konduktivitas listrik oksida yang cukup tinggi pula. Oleh karena itu jika lapisan oksida memiliki konduktivitas listrik rendah, laju penambahan ketebalan lapisan juga rendah karena terlalu sedikitnya elektron yang bermigrasi dari metal menuju perbatasan oksida-udara yang diperlukan untuk pertukaran elektron dalam reaksi.

2.10.3. Laju penebalan Lapisan Oksida

Dalam beberapa kasus sederhana penebalan lapisan oksida yang kita bahas di sub-bab sebelumnya, dapat kita cari relasi laju pertambahan ketebalannya. Jika lapisan oksida berpori dan ion oksigen mudah berdifusi melalui lapisan oksida ini, maka oksidasi di permukaan metal (permukaan batas metal-oksida) akan terjadi dengan laju yang hampir konstan. Lapisan oksida ini *nonprotektif*. Jika x adalah ketebalan lapisan oksida maka dapat kita tuliskan :

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \text{ dan } x = k_1 t + k_2 \quad (2.2)$$

Jika lapisan oksida bersifat *protektif*, transfer ion dan elektron masih mungkin terjadi walaupun dengan lambat. Dalam keadaan demikian ini komposisi di kedua sisi permukaan oksida (yaitu permukaan batas oksida-metal dan oksida-udara) bisa dianggap konstan. Kita dapat mengaplikasikan Hukum Fick Pertama, sehingga :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k_3}{x} \text{ dan } x^2 = k_3 t + k_4 \quad (2.3)$$

Kondisi ini terjadi pada penebalan lapisan oksida melalui tiga mekanisme terakhir. Agar lapisan oksida menjadi protektif, beberapa hal perlu dipenuhi oleh lapisan ini yaitu:

- a. Ia tidak mudah tembus ion, sebagaimana telah dibahas diatas.

- b. Ia harus melekat dengan baik ke permukaan metal, adhesive antara oksida dan metal ini sangat dipengaruhi oleh bentuk permukaan metal, koefisien muai panjang relatif antara oksida dan metal, laju kenaikan temperatur relatif antara oksida dan metal, temperatur sangat berpengaruh pada sifat protektif oksida.
- c. Ia harus nonvolatile, tidak mudah menguap pada temperatur kerja dan juga harus tidak relatif dengan lingkungannya.

[Chamberlain J,1991]

2.11. Oksida Pada Temperatur Tinggi

Proses oksidasi pada temperatur tinggi dimulai dengan absorpsi yang kemudian membentuk oksida pada permukaan bahan. Selanjutnya, terjadi proses nukleasi oksida dan pertumbuhan lapisan untuk membentuk proteksi. Persyaratan lapisan proteksi adalah homogen, daya lekat tinggi, tidak ada kerusakan mikro ataupun makro, baik yang berupa retak atau terkelupas. Laju oksida dalam logam pada temperatur tinggi dipengaruhi oleh sifat dan karakter oksida dan ditentukan oleh pertumbuhan lapisan oksida yang terbentuk. Pada umumnya, laju oksida bergantung pada tiga faktor penting yaitu, laju difusi reaktan melalui lapisan oksida, laju pemasokkan oksigen ke permukaan luar oksida, dan nisbah volume molar terhadap logam.

Temperatur tinggi memberikan pengaruh ganda terhadap degradasi logam yang ditimbulkan. Pertama, kenaikan temperatur akan mempengaruhi aspek termodinamika dan kinetika reaksi. Artinya, degradasi akan semakin cepat pada temperatur yang lebih tinggi. Kedua, kenaikan temperatur akan

mempengaruhi perubahan struktur dan perilaku logam. Jika struktur berubah, maka secara umum kekuatan dan perilaku logam juga akan berubah. Jadi selain terjadi degradasi yang berupa kerusakan fisik pada permukaan atau kerusakan eksternal, juga terjadi degradasi penurunan sifat mekanik, dan logam menjadi rapuh. Pada temperatur tinggi, atmosfer bersifat oksidatif, atmosfer yang berpotensi untuk mengoksidasi logam. Atmosfir ini merupakan lingkungan penyebab utama terjadinya korosi pada temperatur tinggi.

Korosi pada temperatur tinggi mencakup reaksi langsung antara logam dan gas. Untuk lingkungan tertentu, kerusakan dapat terjadi akibat reaksi dengan lelehan garam, atau *fused salt* yang terbentuk pada temperatur tinggi, korosi ini biasa disebut dengan korosi panas (*Hot Corrosion*) [M.G.Fontana,1986].

2.12. Kinetika Oksidasi

Apabila lapisan oksida yang mula-mula terbentuk bersifat berpori, oksigen dapat tembus dan terjadi reaksi antar muka oksida-logam. Namun, lapisan tipis tidak berpori dan oksida selanjutnya mencakup difusi melalui lapisan oksida. Apabila terjadi oksida di permukaan oksida oksigen maka ion logam dan elektron harus berdifusi dalam logam yang berada di bawahnya. Apabila reaksi oksidasi terjadi antar muka logam-oksida, ion oksigen harus berdifusi melalui oksida dan elektron berpindah dengan arah berlawanan untuk menuntaskan reaksi.

Logam yang bereaksi dengan oksigen atau gas lainnya pada suhu tinggi akan mengalami reaksi kimia. Pada tingkat oksidasi, hukum kinetika parabola, linier, dan logaritma menggambarkan tingkat oksidasi untuk logam umum dan paduan. Dalam hal ini oksigen bereaksi untuk membentuk oksida pada permukaan logam, diukur dengan penambahan berat. Penambahan berat pada setiap waktu (t) selama oksidasi sebanding dengan ketebalan oksida (x). Logam tertentu, seperti baja, harus dilapisi untuk pencegahan korosi, karena memiliki tingkat oksidasi yang tinggi.

Pada tingkat hukum parabola, laju oksidasi temperatur tinggi pada logam sering mengikuti hukum laju parabolik, yang memerlukan ketebalan oksida (x), propotional ke waktu (t) yaitu :

$$x^2 = k_p \cdot t \quad (2.4)$$

Di mana k_p dikenal sebagai konstanta laju parabolik.

$$x = \left(\frac{\Delta w}{A_0} \right)^2 \quad (2.5)$$

Dimana:

Δw = berat spesimen setelah oksidasi (mg)

A_0 = luas permukaan awal spesimen (mm^2)

Dan penebalan lapisan bertambah secara parabolik sesuai hubungan :

$$\Delta w^2 = k_p \cdot t \quad (2.6)$$

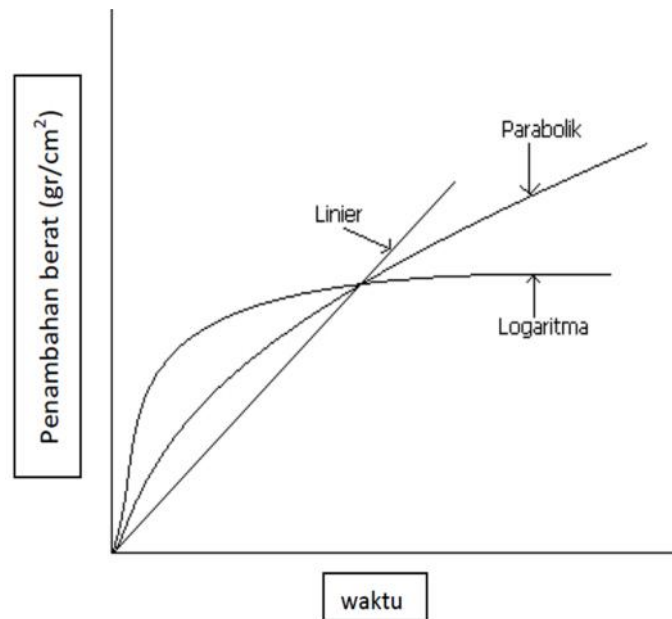
$$\Delta w = W_1 - W_0 \quad (2.7)$$

Dimana :

k_p = konstanta parabolik

w_0 = berat awal spesimen

w_1 = berat akhir spesimen



Gambar 2.7. Kurva penambahan berat terhadap waktu pada hukum kinetika untuk oksidasi logam.

Pada temperatur rendah dan untuk lapisan oksida yang tipis, berlaku hukum logaritmik. Apabila tebal kerak bertambah mengikuti hukum parabolik, resultan tegangan yang terjadi pada antar muka bertambah dan akhirnya lapisan oksida mengalami kegagalan perpatahan sejajar dengan antar muka atau mengalami perpatahan geser atau pematahan tarik melalui lapisan. Di daerah ini laju oksidasi meningkat sehingga terjadi peningkatan yang kemudian berkurang lagi akibat perpatahan lokal di kerak oksida. Laju oksidasi yang bersifat parabolik berubah menjadi rata dan laju oksidasi

mengikuti hukum linier. Perubahan seperti ini disebut paralinear dan biasanya dijumpai pada oksidasi titanium setelah oksida mencapai ketebalan kritis [Pinem,2005].