

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Baja

Baja adalah logam paduan dengan besi sebagai unsur dasar dan karbon sebagai unsur paduan utamanya. Kandungan karbon dalam baja berkisar antara 0.2% hingga 2.1% berat sesuai *grade*-nya. Fungsi karbon dalam baja adalah sebagai unsur penguat. Unsur paduan lain yang biasa ditambahkan selain karbon adalah mangan (*manganese*), krom (*chromium*), vanadium, dan nikel. Dengan memvariasikan kandungan karbon dan unsur paduan lainnya, berbagai jenis kualitas baja bisa didapatkan. Penambahan kandungan karbon pada baja dapat meningkatkan kekerasan (*hardness*) dan kekuatan tariknya (*tensile strength*), namun di sisi lain membuatnya menjadi getas (*brittle*) serta menurunkan keuletannya (*ductility*).

Pengaruh utama dari kandungan karbon dalam baja adalah pada kekuatan, kekerasan, dan sifat mudah dibentuk. Kandungan karbon yang besar dalam baja mengakibatkan meningkatnya kekerasan tetapi baja tersebut akan rapuh dan tidak mudah dibentuk [Davis, 1982].

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:

2.1.1.1 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 kadar karbonnya [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 biasa digunakan untuk *body* kendaraan [Sack, 1997].

b. Baja Karbon Sedang

Baja karbon sedang merupakan baja yang memiliki 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, 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 tahanan panas yang tinggi, kekerasan tinggi, namun keuletannya lebih rendah. Baja karbon tinggi mempunyai kuat tarik paling tinggi dan banyak digunakan untuk material *tools*. Salah satu aplikasi dari baja ini adalah dalam pembuatan kawat baja dan kabel baja.

2.1.1.2 *Baja paduan*

Menurut Muhammad Amin Nasution (Amanto, 1999), baja paduan didefinisikan sebagai suatu baja yang dicampur dengan satu atau lebih unsur campuran seperti nikel, mangan, molybdenum, 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 dari 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, Ni, S, Si, P, dan lain-lain. Memiliki kadar karbon sama seperti baja karbon, tetapi ada sedikit unsur paduan. Dengan penambahan 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, Ni, S, Si, P, dan lain-lain.

c. Baja Paduan Tinggi (*High Alloy Steel*)

Baja paduan tinggi merupakan baja paduan yang elemen paduannya lebih dari 10% wt misalnya unsur Cr, Mn, Ni, S, Si, P, dan lain-lain. Contohnya baja tahan karat, baja perkakas dan baja mangan. Aplikasinya digunakan pada

bearing, bejana tekan, baja pegas, *cutting tools*, frog rel kereta api dan lain sebagainya.

Pada umumnya, baja paduan mempunyai sifat yang unggul dibandingkan dengan baja karbon biasa diantaranya Muhd. Amin Nasution (Amstead, 1993):

1. Keuletan yang tinggi tanpa pengurangan kekuatan tarik
2. Tahan terhadap korosi dan keausan yang tergantung pada jenis paduannya
3. Tahan terhadap perubahan suhu, ini berarti bahwa sifat fisisnya tidak banyak berubah
4. Memiliki butiran yang halus dan homogen

Menurut Muhd. Amin Nasution (2008), pengaruh unsur-unsur paduan dalam baja adalah sebagai berikut:

1. Unsur karbon (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 dalam baja dapat meningkatkan kekuatan dan kekerasan tetapi jika berlebihan akan menurunkan ketangguhan.

2. Unsur 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.

3. Unsur 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. Silikon dalam baja dapat meningkatkan kekuatan, kekerasan, kekenyalan, ketahanan aus, dan ketahanan terhadap panas dan karat. Unsur silikon menyebabkan sementit tidak stabil, sehingga memisahkan dan membentuk grafit. Unsur silikon juga merupakan pembentuk ferit, tetapi bukan pembentuk karbida, silikon juga cenderung membentuk partikel oksida sehingga memperbanyak pengintian kristal dan mengurangi pertumbuhan akibatnya struktur butir semakin halus.

4. Unsur 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.

5. Unsur 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.

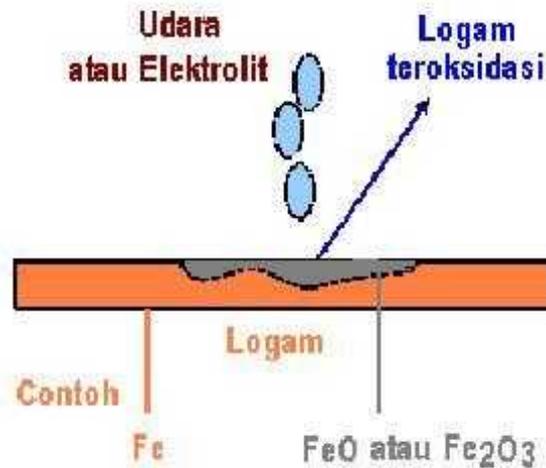
2.2 Baja AISI 4130

Dalam penelitian ini jenis material yang digunakan yaitu baja AISI 4130 yang merupakan baja paduan rendah *molybdenum* yang mengandung kromium dengan kandungan karbon 0,30%. Baja AISI 4130 mempunyai komposisi kimia (0,28-0,33)% C; (0,40-0,60)% Mn; 0,035% P; 0,04% S; (0,15-0,30)% Si; (0,80-1,10)% Cr; (0,15-0,25)% Mo.

2.3 Korosi

Korosi adalah kerusakan atau degradasi logam akibat reaksi redoks antara suatu logam dengan berbagai zat di lingkungannya yang menghasilkan senyawa-senyawa yang tidak dikehendaki. Dalam bahasa sehari-hari korosi disebut perkaratan. Contoh korosi yang paling lazim adalah perkaratan besi. Pada peristiwa korosi, logam mengalami oksidasi, sedangkan oksigen (udara) mengalami reduksi. Karat logam umumnya adalah berupa oksida atau karbonat. Rumus kimia karat besi adalah $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, suatu zat padat yang berwarna coklat-merah.

Korosi dapat juga diartikan sebagai serangan yang merusak logam karena logam bereaksi secara kimia atau elektrokimia dengan lingkungan. Ada definisi lain yang mengatakan bahwa korosi adalah kebalikan dari proses ekstraksi logam dari bijih mineralnya. Contohnya, bijih mineral logam besi di alam bebas ada dalam bentuk senyawa besi oksida atau besi sulfide, setelah diekstraksi dan diolah, akan dihasilkan besi yang digunakan untuk pembuatan baja atau baja paduan. Selama pemakaian, baja tersebut akan bereaksi dengan lingkungan yang menyebabkan korosi (kembali menjadi senyawa besi oksida). Ilustrasi proses korosi dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



Gambar 1. Korosi logam Fe dan berubah menjadi oksidanya

Korosi dapat terjadi oleh air yang mengandung garam, karena logam akan bereaksi secara elektrokimia dalam larutan garam (elektrolit). Faktor yang mempengaruhi proses korosi meliputi potensial elektrodanya yang negative lebih mudah mengalami korosi. Demikian pula dengan logam yang potensial elektrodanya positif sukar mengalami korosi.

Untuk mencegah terjadinya korosi, beberapa teknik atau cara diusahakan. Dalam industri logam, biasanya zat pengisi (campuran) atau *impurities* diusahakan tersebar merata di dalam logam. Logam diusahakan agar tidak kontak langsung dengan oksigen atau air, dengan cara mengecat permukaan logam dan dapat pula dengan melapisi permukaan logam tersebut dengan logam lain yang lebih mudah mengalami oksidasi. Cara lain yang juga sering dipergunakan adalah galvanisasi atau perlindungan katoda. Proses ini digunakan pada pelapisan besi dengan seng. Seng amat mudah teroksidasi

membentuk lapisan ZnO. Lapisan inilah yang akan melindungi besi dari oksidator.

2.3.1 Faktor-faktor yang mempengaruhi korosi

Secara umum faktor-faktor yang mempengaruhi korosi dibagi menjadi dua yaitu, faktor internal dan faktor eksternal. Faktor internal meliputi keragaman struktur, perlakuan panas, pendinginan dan perlakuan permukaan. Sedangkan yang termasuk faktor eksternal ialah fenomena korosi yang merupakan interaksi elektrokimia antara logam dengan lingkungannya. Adapun kondisi lingkungan yang mempengaruhi korosi logam yaitu:

a. Keberadaan gas terlarut

Adanya gas terlarut seperti CO₂, O₂ dan H₂S merupakan beberapa gas yang mempengaruhi laju korosi logam. Gas tersebut ikut berperan dalam transfer muatan di dalam larutan.

b. Temperatur

Temperatur berperan mempercepat seluruh proses yang terlibat selama korosi terjadi. Titik optimum dari temperatur yang menyebabkan korosi adalah sekitar rentang 328-353 K.

c. pH larutan

Faktor lain yang mempengaruhi laju korosi di dalam media larutan adalah pH, pH dapat mempengaruhi laju korosi suatu logam bergantung pada jenis logamnya. Pada besi, laju korosi relative

rendah antara pH 7 sampai 12. Sedangkan pada pH <7 dan pH>12 laju korosinya meningkat.

d. Padatan terlarut

Garam klorida, khususnya ion-ion klorida menyerang lapisan *mild steel* dan *stainless steel*. Ion-ion ini menyebabkan terjadinya *pitting*, *crevice corrosion* dan pecahnya paduan logam.

2.3.2 *Klasifikasi korosi*

Korosi diklasifikasikan melalui banyak cara. Ada metode yang membagi korosi menjadi korosi pada temperatur rendah dan temperatur tinggi. Metode lainnya memisahkan korosi menjadi kombinasi langsung (atau oksidasi) dan korosi elektrokimia [M.G. Fontana, 1986]. Klasifikasi yang lebih disukai adalah korosi basah (*wet corrosion*) dan korosi kering (*dry corrosion*). Korosi basah terjadi ketika adanya cairan, biasanya melibatkan larutan yang mengandung air atau elektrolit. Contoh yang paling umum adalah korosi pada baja yang disebabkan oleh air. Korosi kering terjadi ketika tidak adanya fasa cair atau ketika di atas titik embun lingkungan. Korosi kering paling sering dihubungkan dengan temperatur tinggi. Contohnya korosi baja pada tungku perapian gas.

2.3.3 *Penyebab korosi temperatur tinggi*

Adapun penyebab korosi temperatur tinggi yaitu:

a. Oksidasi

Reaksi yang paling penting pada korosi temperatur tinggi, membentuk lapisan oksida yang dapat menahan serangan dari peristiwa korosi yang lain bila jumlah oksigen di lingkungannya cukup (jumlah oksigen dalam lingkungan disebut oksigen potensial). Tetapi harus terkontrol dan oksidasinya terbentuk dari senyawa dari unsur-unsur yang menguntungkan.

b. Karburasi dan metal dusting

Terjadi dalam lingkungan yang mengandung CO, CH₄ dan gas hidrokarbon lainnya. Penguraian C ke permukaan logam mengakibatkan penggetasan dan degradasi sifat mekanik lainnya.

c. Nitridasi

Terjadi pada lingkungan yang mengandung ammonia, terutama pada potensial oksigen yang rendah. Penyerapan nitrogen yang berlebihan akan membentuk presipitat nitride di batas butir dan menyebabkan penggetasan.

d. Korosi oleh halogen

Senyawa halide akibat penyerapan halogen oleh logam, dapat bersifat mudah menguap atau mencair pada temperatur rendah. Kenyataan ini menyebabkan kerusakan yang sangat parah.

e. Sulfidasi

Terjadi dalam lingkungan yang mengandung bahan bakar atau hasil pembakaran yang mengandung sulfur. Dengan oksigen membentuk SO_2 dan SO_3 yang bersifat pengoksidasi yang kurang agresif dibandingkan H_2S yang bersifat pereduksi, tetapi dapat terjadi efek penguatan dengan adanya Na dan K yang akan membentuk uap yang kemudian akan mengendap ke permukaan logam pada temperatur yang lebih rendah dan merusak permukaan.

f. Korosi deposit abu dan garam

Deposit dapat mengakibatkan turunnya aktifitas oksigen dan menaikkan aktifitas sulfur, sehingga merusak lapisan pasif dan mempersulit pembentukannya kembali. Deposit biasanya mengandung S, Cl, Zn, Pb dan K.

g. Korosi karena logam cair

Terjadi pada proses yang mempergunakan logam cair, misalnya *heat treatment* dan *refining process*. Korosi terjadi dalam bentuk pelarutan logam dan oksidanya akan semakin hebat dengan adanya uap air dan oksigen.

2.4 Oksidasi

2.4.1 Pengertian oksidasi

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

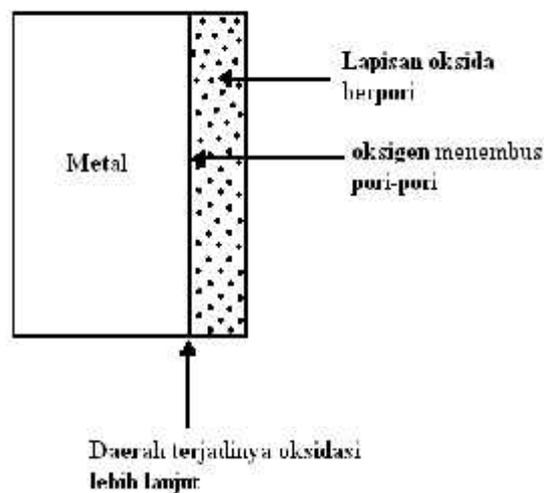
Jika satu materi teroksidasi dan materi yang lain tereduksi maka reaksi demikian disebut reaksi reduksi-oksidasi, disingkat reaksi redoks (*redox reaction*). Reaksi redoks terjadi melalui tranfer elektron. Tidak semua reaksi redoks melibatkan oksigen. Akan tetapi semua reaksi redoks melibatkan transfer 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. Kecenderungan metal untuk bereaksi dengan oksigen didorong oleh penurunan energi bebas yang mengikuti pembentukan oksidanya. Lapisan oksida di permukaan metal bisa berpori (dalam kasus natrium, kalium, magnesium) bisa pula rapat tidak berpori (dalam kasus besi, tembaga, nikel).

2.4.2 Penebalan lapisan oksida

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

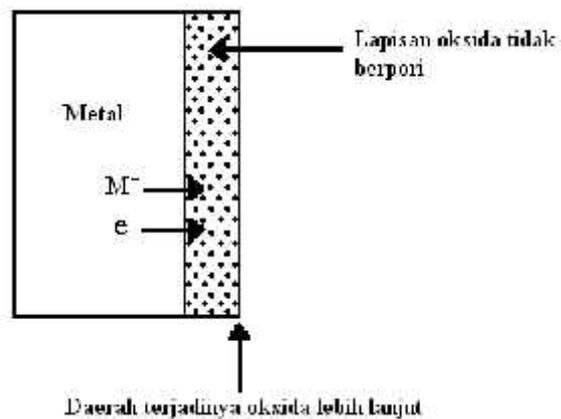
- a. Jika lapisan oksida yang pertama terbentuk adalah berpori, maka molekul oksigen bisa masuk melalui pori-pori tersebut dan kemudian bereaksi dengan metal di perbatasan metaloksida. Lapisan oksida bertambah tebal. Lapisan oksida ini bersifat *non-protektif*, tidak memberikan perlindungan pada metal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



Gambar 2. 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

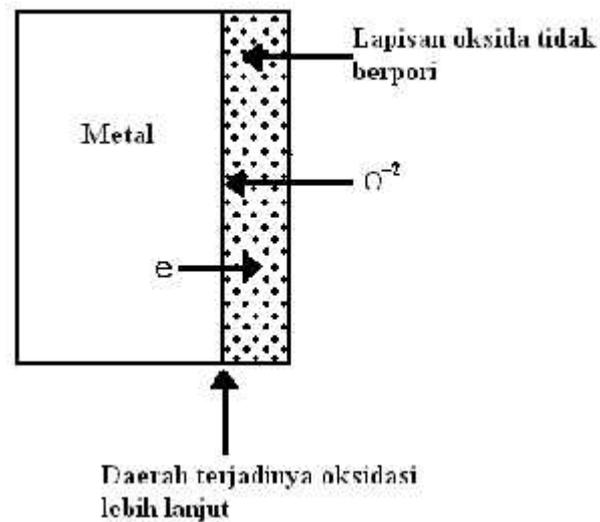
lapisan oksida yang telah ada. Proses oksidasi berlanjut di permukaan. Dalam hal ini elektron bergerak dengan arah yang sama agar pertukaran elektron dalam reaksi ini bisa terjadi. Jika lapisan oksida tidak berpori, ion metal bisa berdifusi menembus lapisan oksida menuju bidang batas oksida-udara, dan 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. Ion logam berdifusi menembus oksida, elektron bermigrasi dari metal ke permukaan oksida.



Gambar 3. Lapisan oksida tidak berpori

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

bergerak ke arah bidang batas oksida udara. Proses oksidasi berlanjut di perbatasan metal-oksida. Ion oksigen berdifusi menembus oksida, elektron dari metal ke permukaan oksida



Gambar 4. Lapisan oksida tidak berpori

Mekanisme lain yang mungkin terjadi adalah gabungan antara reaksi di mana ion metal dan elektron bergerak ke arah luar sedang ion oksigen bergerak ke arah dalam. Reaksi oksidasi bisa terjadi di dalam lapisan oksida. 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.

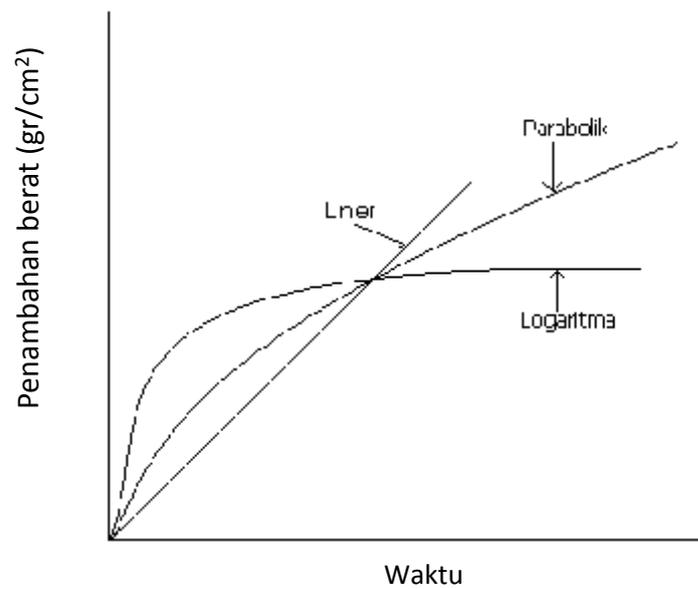
2.5 Oksidasi pada temperatur tinggi

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 (x), propotional ke waktu (t) yaitu,

$$x^2 = k_p t$$

Di mana k_p dikenal sebagai konstanta laju parabolik.



Gambar 5. Kurva penambahan berat terhadap waktu pada hukum kinetika untuk oksidasi logam.

2.6 Kinetika Oksidasi

Perubahan energi bebas menunjukkan kemungkinan produk reaksi stabil, tetapi tidak meramalkan laju pembentukan produk. Selama oksidasi, molekul oksigen pertama yang diabsorpsi permukaan logam berdisosiasi menjadi komponen atom sebelum membentuk ikatan kimia dengan atom permukaan logam, proses ini disebut kemisorpsi. Setelah terbentuk beberapa lapisan absorpsi, oksida bernukleasi secara epitaksial pada butir logam induk di lokasi yang diutamakan, seperti dislokasi dan atom pengotor. Setiap daerah nukleasi tumbuh, merasuk satu dengan lainnya sehingga terbentuk lapisan tipis oksida di seluruh permukaan. Oleh karena itu oksida biasanya terdiri dari agregat butir individu atau kristal dan menampilkan gejala seperti

rekristalisasi, pertumbuhan butir, creep mencakup cacat kisi, mirip dengan yang terjadi pada logam.

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.

Pertumbuhan lapisan oksida dapat diikuti dengan keseimbangan termal memiliki kepekaan hingga 10^{-7} g, dan pengukuran dilakukan di lingkungan pada temperatur yang dikendalikan dengan teliti. Teknik metalografi yang paling sering diterapkan adalah elipsometri, yang bergantung pada perubahan di bidang polarisasi berkas cahaya terpolarisasi yang terpantulkan oleh permukaan oksida, sudut rotasi bergantung tebal oksida. Selain itu juga digunakan interferometri, tetapi kini lebih sering dipakai replika dan lapisan tipis di mikroskop transmisi elektron dan mikroskopik scanning elektron. Laju penebalan oksidasi bergantung pada temperatur dan material.

Selama tahap awal pertumbuhan pada temperatur rendah, karena atom oksigen mendapatkan elektron dari atom permukaan logam, terbentuk medan listrik yang kuat pada lapisan tipis oksida, medan ini menarik atom logam melalui oksida. Pada rentang temperatur yang rendah ini (untuk Fe dibawah 200°C) ketebalan bertambah secara logaritmik dengan waktu ($x \propto \ln t$) dan laju oksidasi turun dengan berkurangnya kekuatan medan.

Pada temperatur intermediat (antara 50°C-1000°C untuk Fe) oksidasi berkembang terhadap waktu mengikuti hukum parabola ($x^2 \propto t$) untuk hampir semua logam. Di daerah ini pertumbuhan merupakan proses aktivasi termal dan ion-ion melalui lapisan oksida dengan gerakan termal, dan kecepataannya bermigrasi bergantung pada jenis cacat struktur dalam kisi oksida. Tegangan yang besar, baik tekan maupun tarik, sering sekali dialami lapisan oksida pelindung retak dan lepas. Pengelupasan berulang yang terjadi pada skala kecil menghalangi pertumbuhan parabolik yang lebih luas dan oksidasi memiliki laju linier bahkan lebih cepat. Tegangan dalam lapisan oksida berkaitan dengan rasio *pillling-bedworth* (P-B), yaitu rasio volume molekuler oksida terhadap volume atomik logam yang membentuk oksida. Apabila rasio lebih kecil dari satu seperti untuk Mg, Na, K oksida yang terentuk mungkin tidak memberikan perlindungan yang memadai terhadap oksidasi selanjutnya, sejak tahap awal dan dengan kondisi seperti ini yang lazim dijumpai pada logam-logam alkali, diikuti hubungan oksidasi linear ($x \propto t$). Namun, apabila rasio P-S jauh lebih besar dari satu, seperti pada logam transisi, oksida terlalu tebal dan pengelupasan cenderung terjadi.

Pada temperatur tinggi, lapisan bertambah sesuai hukum laju parabolik ($x^2 \propto t$). cacat titik berdifusi melalui oksida karena terdapat gradient konsentrasi yang konstan. Cacat ditiadakan pada salah satu antar muka dan terjadi pembentukan lokasi kisi yang baru. Khususnya seng oksida bertambah tebal karena difusi Intertisi seng yang terbentuk di antar muka logam oksida melalui oksida menuju antar muka oksida logam dan disini menghilang karena reaksi:



Konsentrasi intertisi seng pada antar muka logam/oksida dipertahankan oleh reaksi:



Dengan pembentukan kekosongan dalam kisi seng migrasi cacat intertisi bermuatan terjadi bersamaan dengan imigrasi elektron, dan untuk lapisan oksida yang tebal, wajar untuk mengasumsi bahwa konsentrasi kedua spesies yang bermigrasi adalah konstan pada kedua permukaan oksida, yaitu permukaan oksida/gas dan oksida logam, konsentrasi dikendalikan oleh kesetimbangan termodinamika setempat, jadi melintasi oksida terdapat perbedaan konsentrasi konstan Δc dan laju transportasi melalui satuan luas $D\Delta c/x$, dimana D adalah koefisien difusi dan ΔW adalah tebal lapisan. Maka laju pertumbuhan:

$$Dx/dt = D\Delta c/x \dots \dots \dots (1)$$

Dan penebalan lapisan bertambah secara parabolik sesuai hubungan

$$\Delta W^2 = k_p t \dots \dots \dots (2)$$

$$\Delta W = W_1 - W_0 \dots \dots \dots (3)$$

Dimana : k_p = konstanta parabolik

W_0 = berat awal spesimen

W_1 = berat akhir specimen

Wagner menunjukkan proses oksidasi dapat dijabarkan menjadi arus ionic ditambah arus elektronik, dan mendapatkan persamaan laju oksidasi yang dinyatakan dalam ekivalen kimia $\text{mg}^2 \cdot \text{cm} / \text{s}$, masing-masing mencakup jumlah transportasi anion dan elektron, konduktivitas oksida, potensial kimia dari ion yang berdifusi pada antar muka dan ketebalan lapisan oksida. Pada rentang temperature tertentu berbagai oksida bertambah tebal sesuai hukum parabolik.

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 pematihan 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 [M. Daud Pinem, 2005].

2.7 SEM (*Scanning Electron Microscopy*)

Peralatan SEM ini dapat ditunjukkan seperti pada gambar di bawah ini :



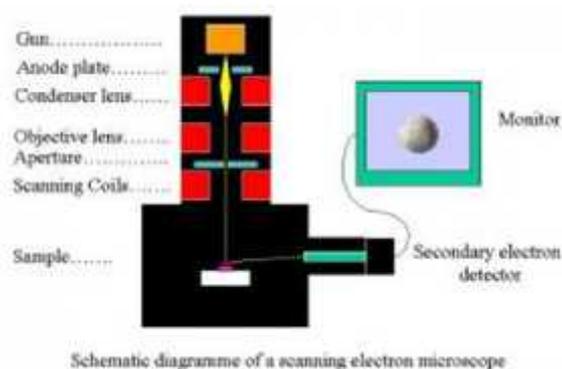
Gambar 6. Alat uji SEM

[<http://www.unm.edu/~cmem/nano/facilities/pics/SEM-5200.png>]

SEM merupakan alat yang digunakan untuk mengkarakterisasi nanomaterial. Beberapa hal yang dikarakterisasi yaitu permukaan material tersebut. Jadi, setelah material diamati dengan SEM ini maka akan diperoleh bagaimana bentuk permukaan material tersebut. Pada SEM, permukaan material ditembaki dengan berkas elektron berenergi tinggi. Elektron berenergi tinggi ini memiliki panjang gelombang yang sangat pendek yang bersesuaian

dengan panjang gelombang de Broglie. Proses ini mengakibatkan adanya elektron yang dipantulkan atau dihasilkannya elektron sekunder. Elektron yang dipantulkan diterima oleh detektor. Lalu hasil yang diterima diolah oleh program dalam komputer. Ada beberapa syarat pada material yang dikarakterisasi dengan SEM ini. Seperti yang dijelaskan sebelumnya bahwa detektor mendeteksi elektron yang dipantulkan atau electron sekunder yang dihasilkan oleh material, maka sifat ini dimiliki oleh material yang berjenis logam. Jika material yang bersifat isolator dikarakterisasi dengan SEM, maka hasilnya akan kabur dan mungkin akan hitam.

Hal ini dapat dilakukan dengan melapisi isolator tersebut dengan logam. Proses pelapisan ini dapat dilakukan dengan beberapa cara, misalnya dengan proses evaporasi atau proses sputtering. Pada proses evaporasi, logam dipanaskan lalu menguap. uap logam ini menempel di atas material isolator. Tebal lapisan diatur dengan mengatur waktu evaporasi. Sedangkan pada proses sputtering, logam ditembaki dengan ion gas. Hal ini menyebabkan atom-atom logam menjadi terlepas lalu menempel pada material isolator. Skema dari SEM dapat ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 7. Skema alat uji SEM

Pengkarakterisasian dengan SEM ini tidak boleh terlalu lama. Karena berkas elektron energi tinggi yang digunakan akan menyebabkan atom-atom material menjadi terlepas sehingga material akan menjadi rusak.

2.8 XRD (X-ray Diffraction)

Spektroskopi difraksi sinar-X (X-ray diffraction/XRD) merupakan salah satu metoda karakterisasi material yang paling tua dan paling sering digunakan hingga sekarang. Teknik ini digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. XRD terdiri dari slit dan film serta monokromator.

Difraktometer sinar-x merupakan instrumen yang digunakan untuk mengidentifikasi cuplikan berupa kristal dengan memanfaatkan radiasi gelombang elektromagnetik sinar-x. Hasil yang diperoleh dari percobaan adalah intensitas relatif (I/I_1) dan sudut hamburan (2θ). Hamburan sinar-x berasal dari atom-atom yang membentuk bidang kisi kristal dari cuplikan yang diamati.

Difraksi sinar-X terjadi pada hamburan elastis foton-foton sinar-X oleh atom dalam sebuah kisi periodik. Hamburan monokromatis sinar-X dalam fasa tersebut memberikan interferensi yang konstruktif. Dasar dari penggunaan difraksi sinar-X untuk mempelajari kisi kristal adalah berdasarkan persamaan Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$; $n = 1,2,\dots$ Dengan λ adalah panjang gelombang sinar-

λ yang digunakan, d adalah jarak antara dua bidang kisi, θ adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, dan n adalah bilangan bulat yang disebut sebagai orde pembiasan.

Berdasarkan persamaan Bragg, jika seberkas sinar-X di jatuhkan pada sampel kristal, maka bidang kristal itu akan membiaskan sinar-X yang memiliki panjang gelombang sama dengan jarak antar kisi dalam kristal tersebut. Sinar yang dibiaskan akan ditangkap oleh detektor kemudian diterjemahkan sebagai sebuah puncak difraksi. Makin banyak bidang kristal yang terdapat dalam sampel, makin kuat intensitas pembiasan yang dihasilkannya. Tiap puncak yang muncul pada pola XRD mewakili satu bidang kristal yang memiliki orientasi tertentu dalam sumbu tiga dimensi. Puncak-puncak yang didapatkan dari data pengukuran ini kemudian dicocokkan dengan standar difraksi sinar-X untuk hampir semua jenis material.