**BAB II**

**KAJIAN PUSTAKA**

* 1. **Baja Karbon**

Baja merupakan paduan yang terdiri dari besi dan karbon serta unsur lainnya. Karbon merupakan salah satu unsur yang penting karena dapat meningkatkan kekerasan dan keuletan baja. Pada industri baja merupakan logam yang banyak digunakan baik dalam bentuk pelat, lembaran, pipa, batang, profil dan sebagainya.

Proses pembuatan baja dapat dilakukan melalui proses *Bessemer*, *Thoma*s, *Siemens Martin*, dan Dapur Listrik [6].

* + 1. **Klasifikasi Baja Karbon**

Sifat baja karbon tergantung pada kadar karbon yang dikandungnya. Secara umum baja karbon diklasifikasikan menjadi tiga golongan yaitu [2] :

1. Baja karbon rendah (< 0,3% C), tidak dapat dikeraskan karena kandungan

karbonnya tidak cukup untuk membentuk martensit. Penggunaannya sebagai bahan konstruksi kapal, konstruksi kendaraan bermotor dan sebagainya.

1. Baja karbon sedang (0,3-0,7% C), lebih keras dan lebih kuat dibandingkan

dengan baja karbon rendah. Penggunaannya hampir sama dengan baja karbon rendah.

1. Baja karbon tinggi (> 0,7% C), memiliki kekerasan tinggi namun keuletannya lebih rendah. Penggunaannya untuk per, perkakas potong dan sebagainya.

**Tabel 2.1**. Klasifikasi baja karbon [7]

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Jenis dan kelas** |  | **Kadar****Karbon****(%)** | **Kekuatan****Luluh****(kg/mm2)** | **Kekuatan****Tarik****(kg/mm2)** | **Perpanjangan****(%)** | **Kekerasan****brinnel** | **Penggunaan** |
|  | Baja lunakkhusus | 0,08 | 18-28 | 32-36 | 40-30 | 95-100 | Plat tipis |
| **Baja****Karbon****rendah** | Baja sangatLunak | 0,08-0,012 | 20-29 | 36-42 | 40-30 | 80-120 | Batang kawat |
|  | Baja lunak | 0,012-0,20 | 22-30 | 38-48 | 36-24 | 100-130 |  |
|  | Baja setangahlunak | 0,20-0,30 | 24-36 | 44-55 | 32-22 | 112-145 | Konstruksi umum |
| **Baja****Karbon****sedang** | BajaSetengahkeras | 0,30-0,40 | 30-40 | 50-60 | 30-17 | 140-170 | Alat-alat mesin |
| **Baja****Karbon****tinggi** | Baja keras | 0,40-0,50 | 34-46 | 58-70 | 26-14 | 160-200 | Perkakas |
|  | Baja sangatkeras | 0,50-0,80 | 36-46 | 65-100 | 20-11 | 180-225 | Rel, Pegas, Kawat piano |

Baja merupakan paduan yang terdiri dari besi (Fe), karbon (C) dan unsur lainnya seperti Mn, P, Cu, S dan Si. Adapun pengaruh unsur paduan pada bahan baja karbon adalah sebagai berikut [8] :

1. *Carbon (C)*

Karbon pada baja dapat meningkatkan kekuatan dan kekerasan tetapi jika berlebihan akan menurunkan ketangguhan *(toughness).*

1. *Mangan (Mn)*

Mangan dapat mencegah terjadinya *hot shortness* (kegetasan pada suhu tinggi) terutama pada saat pengerolan panas.

1. *Phospor (P)*

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

1. *Sulfur (S)*

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

**Tabel 2.2.** Komposisi kimia baja karbon rendah [9]

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| *Unsur* | *Prosentase (%)* | *Unsur* | *Prosentase (%)* |
| C | 0,112 | Ni | 0,0143 |
| Si | < 0,117 | Mo | 0,0065 |
| Mn | 0,443 | Cu | 0,0176 |
| P | < 0,0008 | Al | 0,0381 |
| S | < 0,0002 | Fe | 99,350 |
| Cr | 0,0085 |  |

* + 1. **Metalurgi Baja Karbon**

Baja mempunyai banyak sifat, misalnya: kekuatan, kekerasan dan regangan. Adanya perbedaan sifat-sifat tersebut terutama karena zat arang yang dikandung baja tidak terpadu. Hal ini tidak hanya disebabkan intensitas zat arang melainkan cara mengadakan ikatan dengan besi yang dapat mempengaruhi sifat baja. Pada baja yang didinginkan secara lambat menuju suhu ruangan, dapat dibedakan menjadi tiga bentuk utama kristal yaitu [6] :

1. Ferrit yaitu kristal besi murni terletak rapat saling berdekatan tidak teratur, baik bentuk maupun besarnya. Ferrit merupakan bagian baja yang paling lunak. Ferrit murni tidak akan cocok digunakan sebagai bahan untuk benda kerja yang menahan beban karena kekuatan kecil.
2. Karbida besi (Fe3C) suatu senyawa kimia antara besi dengan karbon sebagai unsur struktur tersendiri dinamakan sementit dan mengandung 6,7% karbon. Rumus kimianya Fe3C. Terdapat tiga atom besi yang mengadakan ikatan dengan sebuah karbon menjadi sebuah molekul karbida besi. Dengan meningkatkan kandungan karbon maka kadar sementit akan semakin besar pula. Sementit dalam baja merupakan unsur yang paling keras (Fe3C lebih keras 270 kali dari besi murni).
3. Perlit, merupakan campuran erat antara ferrit dan sementit dengan kandungan zat arang sebesar 0,8%. Dalam struktur perlit, semua kristal ferrit terdiri dari serpihan sementit halus yang memperoleh penempatan saling berdampingan dalam lapisan tipis mirip lamel.

Karbon adalah elemen paduan yang penting dengan besi. Sifat-sifat besi berubah jika dikombinasikan dengan karbon. Pada diagram Fe3C seperti terlihat pada gambar 2.1, konsep dasar dari diagram tersebut adalah bagaimana mempelajari relasi paduan (*alloy*) dalam keadaan setimbang. Hubungan ini dinyatakan dalam temperature dan komposisi, dan setiap perubahan komposisi, dan temperatur akan mempengaruhi struktur mikro. Perubahan fasa dapat terjadi dengan asumsi bahwa fasa berubah dari keadaan rapat, cair-padat, cair dan gas, dan setiap perubahan keadaan melibatkan temperatur, tekanan atau sebaliknya perubahan dari keadaan gas ke keadaan padat melalui proses pendinginan.



**Gambar 2.1.** Diagram fasa Fe-Fe3C [8]

Pada diagram Fe-Fe3C muncul larutan padat (δ, α, γ) atau disebut besi delta (δ), austenit (γ), dan ferit (α). Ferit merupakan struktur kubik pemusatan ruang (kpr) dan austenit merupakan struktur kristal kubik pemusatan sisi (kps) sedangkan besi δ mempunyai struktur kristal kubik pemusatan ruang (kpr) pada temperatur tinggi. Bila kandungan karbon melebihi batas daya larut, maka akan membentuk fasa kedua yang disebut karbida besi atau sementit. Karbida besi mempunyai komposisim kimia Fe3C yang sifatnya keras dan getas.

Kelarutan karbon pada tiap-tiap fase sangat berlawanan karena perbedaan struktur kristalnya. Ferit mempunyai struktur kpr, ruangan antar atom rapat kecil dan pepat, sehingga daya larut karbon dalam ferit rendah.

Austenit akan stabil pada temperatur antara 1674 ºF (912 ºC) dan 2542 ºF (1394 ºC). Pada temperatur stabilnya austenit lemah *(weak)* dan liat *(ductile)* sehingga mudah dibentuk. Daya larut maksimum hanya 2,11% (berat) karbon. Sehingga pada baja, waktu pemanasan pada temperatur 2066 ºF seluruh karbon akan larut. Pada besi di atas temperatur 2542 ºF (1394 ºC) sifatnya sama dengan besi α, akan tetapi lebih besar kelarutannya daripada ferit karena temperatur yang tinggi [8].

* 1. **Korosi**

korosi adalah penurunan mutu logam akibat reaksi elektrokimia dengan lingkungannya. Korosi terjadi pada saat adanya reaksi pelarutan (*dissolution*) logam menjadi ion pada permukaan logam yang berkontak dengan lingkungan yang mengandung cairan/air dan oksigen melalui reaksi kimia. Diawali dengan pelepasan elektron oleh atom-atom logam sehingga atom-atom logam menjadi ion-ion (+) yang larut dalam lingkungannya [10]. Secara umum dapat dirumuskan dalam bentuk persamaan :

$M$***→*** $M^{z+}$*+*$ Ze^{-}$ (2.1)

dengan masing-masing menyatakan *M* = logam, *M Z+* = ion logam, dan *Ze-* = muatan negatif elektron.



**Gambar 2.2.** Mekanisme pertumbuhan oksida [3]

Pertumbuhan Oksida :

1. Awal proses oksida adalah pembentukan oksida dimana terjadi penarikan oksigen ke permukaan logam.
2. Reaksi antara oksigen dengan logam.
3. Oksidasi terbentuk di permukaan logam.
4. Proses berikutnya adalah pertumbuhan oksida yang telah terbentuk.
	* 1. **Faktor-Faktor Yang Mempengaruhi Korosi**

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

1. 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. Selain itu, dapat pula terbentuk lapisan atau produk korosi hasil reaksi antara gas dengan logam yang dapat menyebabkan korosi seperti FeCO3, Fe3O4, dan FeS2.

1. Temperatur

Temperatur berperan mempercepat seluruh proses yang terlibat selama korosi terjadi. Titik optimum dari temperatur yang menyebabkan korosi adalah sekitar rentang 328-353 K. Temperatur akan berpengaruh terhadap peningkatan agitasi termal dari ion-ion. Kemudian pergerakan satu sama lain menjadi meningkat. Akibatnya ion-ion tersebut dapat bertumbukan satu sama lain, sehingga menjadi lebih reaktif dan memudahkan terjadinya korosi.

1. pH larutan

faktor lain yang mempengaruhi laju korosi di dalam media larutan ialah pH. pH dapat mempengaruhi laju korosi suatu logam bergantung pada jenis logamnya. Pada besi, laju korosi relatif rendah antara pH 7 sampai 12. Sedangkan pada pH < 7 dan pH > 12 laju korosinya meningkat.

1. Faktor padatan terlarut

Garam sulfat, khususnya ion-ion sulfat menyerang lapisan *mild steel* dan *stainless steel*. Ion-ion ini menyebabkan terjadinya *pitting, crevice corrosion* dan pecahnya paduan logam. Ion sulfat (SO42-) biasanya terdapat dalam minyak. Dalam air, ion sulfat juga ditemukan dalam konsentrasi yang cukup tinggi dan bersifat kontaminan.

* + 1. **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.

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 dan sejauh ini terhitung menjadi penyebab korosi yang terbesar. 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. Pada umumnya uap dan gas mengakibatkan terjadinya korosi. Korosi kering paling sering dihubungkan dengan temperatur tinggi. Contohnya korosi baja pada tungku perapian gas [11].

* + 1. **Jenis-Jenis Korosi**

Jenis--jenis korosi adalah sebagai berikut [11] :

1. Korosi homogen *(uniform corrosion),* yaitu korosi yang terjadi pada seluruh permukaan logam atau paduan yang bersentuhan dengan elektrolit pada intensitas sama.
2. Korosi galvanis *(galvanic corrosion),* yaitu korosi yang terjadi bila dua logam yang berbeda berada dalam satu elektrolit, dalam keadaan ini logam yang kurang mulia (*anodic*) akan terkorosi, bahkan lebih hebat bila paduan tersebut tidak bersenyawa dengan logam lain.
3. Korosi celah *(crevice corrosion),* yaitu korosi lokal yang biasanya terjadi pada sela-sela sambungan logam yang sejenis atau pada retakan di permukaan logam. Hal ini disebabkan perbedaan konsentrasi ion logam atau konsentrasi oksigen antara celah dan lingkungannya.
4. Korosi antar butir *(intergranular corrosion),* yaitu korosi yang terjadi pada batas butir, dimana batas butir sering kali merupakan tempat mengumpulnya *impurity* atau suatu *presipitat* dan lebih tegang. Adanya batas butir (*grain boundary*) banyak memberikan efek didalam aplikasi atau penggunaan suatu material. Jika suatu logam terkorosi secara merata maka batas butir akan terlihat jelas lebih reaktif dibandingkan pada butir material tersebut. Pada beberapa kondisi, pertemuan butir sangat reaktif dan menyebabkan terjadinya korosi pada batas butir lebih cepat dibandingkan dengan korosi pada butir. *Intergranular corrosion* akan mengurangi atau menghilangkan kekuatan dari material.
5. Korosi sumur *(pitting corrosion),* korosi ini terjadi akibat adanya sistem anoda pada logam, dimana daerah tersebut terdapat konsentrasi ion Cl- yang tinggi. Korosi jenis ini sangat berbahaya karena pada bagian permukaan hanya lubang kecil, sedangkan pada bagian dalamnya terjadi proses korosi membentuk ‘sumur’ yang tidak tampak.



**Gambar 2.3.** Macam-macam bentuk korosi sumuran [12]

1. Korosi selektif *(selective corrosion),*yaitu larutnya salah satu komponen dari suatu paduan, dan ini mengakibatkan paduan yang tersisa akan menjadi berpori sehingga ketahanan korosinya akan berkurang.
2. Korosi erosi *(erotion corrosion),* yaitu korosi yang diakibatkan gerakan air atau fluida.
3. Korosi tegangan *(stress corrosion),* yaitu korosi yang terjadi sebagai akibat bekerjanya tegangan pada suatu benda yang berada pada media korosif.
	1. **Oksidasi**

Oksidasi adalah peristiwa yang biasa terjadi jika metal bersentuhan dengan oksigen. Dalam reaksi kimia dimana oksigen tertambahkan pada unsur lain disebut oksidasidan 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 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 terreduksi yang berarti menjadi reagen pengoksidasi.

* + 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 2.3.

**Tabel 2.3.** Energi bebas pembentukan oksida (per atom oksigen) pada 500 K [13]

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **No** | **Unsur** | **Energi Bebas****(kkal)** |
| 1 | Kalsium | -138,2 |
| 2 | Magnesium | -130,8 |
| 3 | Alumunium | -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 2.3 memiliki energi bebas pembentukan oksida bernilai negatif, yang berarti bahwa unsur ini dengan oksigen mudah bereaksi membentuk oksida. Perak dan emas dalam tabel 2.3 memiliki energi bebas pembentukan oksida positif. Unsur ini tidak membentuk oksida. Namun material ini jika bersentuhan dengan udara akan terlapisi oleh oksigen, atom-atom oksigen terikat ke permukaan material ini dengan ikatan lemah Van der Waals; mekanisme pelapisan ini disebut *adsorbsi*.

Sesungguhnya tidaklah mudah memperoleh permukaan padatan yang benar-benar bersih. Upaya pembersihan permukaan bisa dilakukan dalam ruang vakum sangat tinggi (10-10 mm.Hg), namun vakum tinggi saja tidaklah cukup, proses pembersihan harus disertai pemanasan atau *bombardemen* 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 adsorbsi. Sementara itu atom-atom di permukaan 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 *kemisorbsi* (*chemisorbtion*).

Lapisan oksida di permukaan metal bisa berpori (dalam kasus natrium, kalium, magnesium) bisa pula 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*:

 $\frac{Volume oksida}{Volume metal}= \frac{M}{D} / \frac{am}{d}$ = $\frac{Md}{amD}$ (2.2)

*M* adalah berat molekul oksida (dengan rumus M*a*O*b*), *D* adalah kerapatan oksida, *a* adalah jumlah atom metal per molekul oksida, *m* adalah berat atom metal, dan *d* adalah 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.

* + 1. **Penebalan Lapisan Oksida**

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

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



**Gambar 2.4.** Lapisan oksida berpori [13]

1. 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 [13]

1. 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 [13]

1. Mekanisme lain yang mungkin terjadi adalah gabungan antara (b) dan (c) dimana ion metal dan elektron bergerak ke arah luar sedang ion oksigen bergerak ke arah dalam. Reaksi oksidasi biasa 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.

Jika koefisien difusi rendah, pergerakan ion metal ke arah perbatasan oksida-udara akan lebih lambat dari migrasi elektron. Penumpukan ion metal akan terjadi di bagian dalam lapisan oksida dan penumpukan ion ini akan menghalangi difusi ion metal lebih lanjut. Koefisien difusi yang rendah dan konduktivitas listrik yang rendah dapat membuat lapisan oksida bersifat *protektif*, dan menghalangi proses oksidasi lebih lanjut [13].

* + 1. **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}$ dan *x =* $k\_{1}t+ k\_{2}$ (2.3)

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} $ dan $ x^{2}= k\_{3}$*t +*$k\_{4}$ (2.4)

Kondisi ini terjadi pada penebalan lapisan oksida melalui tiga mekanisme terakhir.

Agar lapisan oksida menjadi protektif, beberapa hal perlu dipenuhi oleh lapisan ini [11], yakni :

1. Ia tak mudah ditembus ion, sebagaimana telah dibahas di atas.
2. Ia harus melekat dengan baik ke permukaan metal; *adhesivitas* 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.
3. Ia harus *nonvolatile*, tidak mudah menguap pada temperatur kerja dan juga harus tidak reaktif dengan lingkungannya.
	1. **Korosi Oksidasi Pada Temperatur Tinggi**

Korosi kimia atau korosi kering atau korosi temperatur tinggi adalah proses korosi yang terjadi melalui reaksi kimia secara murni yang terjadi tanpa adanya elektrolit atau bisa dikatakan tidak melibatkan air dengan segala bentuknya. Korosi kimia biasanya terjadi pada kondisi temperatur tinggi atau dalam keadaan kering yang melibatkan logam dengan oksigen, nitrogen, dan sulfida.

Proses oksidasi pada temperatur tinggi dimulai dengan adsorpsi oksigen 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 oksidasi dalam logam pada temperatur tinggi dipengaruhi oleh sifat dan karakter oksida dan ditentukan oleh pertumbuhan lapisan oksida yang terbentuk. Pada umumnya, laju oksidasi bergantung pada tiga faktor penting yaitu, laju difusi reaktan melalui lapisan oksida, laju pemasokan oksigen ke permukaan luar oksida, dan nisbah volume molar oksida terhadap logam [10].

Temperatur tinggi memberikan pengaruh ganda terhadap degradasi logam yang ditimbulkannya. Pertama, kenaikan temperatur akan mempengaruhi aspek termodinamika dan kinetika reaksi. Artinya, degradasi akan semakin cepat pada temperatur yang lebih tinggi. Yang kedua, kenaikan temperatur akan mempengaruhi dan merubah struktur dan perilaku logam. Jika struktur berubah, maka secara umum kekuatan dan perilaku logam juga 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. Atmosfer 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*) [14].

Penyebab korosi temperatur tinggi adalah [3] :

1. 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 dengan unsur-unsur yang menguntungkan.

1. 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.

1. Nitridasi

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

1. Korosi oleh Halogen

Senyawa halida akibat penyerapan halogen oleh logam, dapat bersifat mudah menguap atau mencair pada temperatur rendah. Kenyataan ini mengakibatkan perusakan yang sangat parah.

1. Sulfidasi

Terjadi dalam lingkungan yang mengandung bahan bakar atau hasil pembakaran yang mengandung sulfur. Dengan oksigen membentuk SO2 dan SO3 yang bersifat pengoksidasi yang kurang agresif dibandingkan H2S 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.

1. 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.

1. 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.

* 1. **Kinetika Oksidasi**

Apabila lapisan oksida yang mula-mula terbentuk bersifat berpori, oksigen dapat tembus dan terjadi reaksi pada antar muka oksida-logam. Namun, umumnya 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 di antarmuka logam-oksida, ion oksigen harus berdifusi melalui oksida dan elektron berpindah dengan arah berlawanan untuk menuntaskan reaksi [15].

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*) dan proposional waktu (*t*) yaitu [16] :

$x^{2}$*=* $k\_{p}$*.t*(2.5)

Di mana *k*p dikenal sebagai konstanta laju parabolik, dan *x* ialah *(* $^{∆W}/\_{A}$ *).*

Dan penebalan lapisan bertambah secara parabolik sesuai hubungan [15] :

 $∆W^{2}$*=* $k\_{p}$*.t* (2.6)

 $ΔW$ *=* $W\_{1}$*–* $W\_{0}$ (2.7)

Dimana : *k*p = dikenal sebagai konstanta parabolik

 *W0 =* sebagai berat awal spesimen

 *W1* = sebagai berat akhir spesimen



Penambahan berat (gr/cm2)

waktu

**Gambar 2.7.** Kurva penambahan berat terhadap waktu pada hukum kinetika untuk oksidasi logam [16]

Pada rentang temperatur 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 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 linear. Perubahan seperti ini disebut paralinear dan biasanya dijumpai pada oksidasi titanium setelah oksida mencapai ketebalan kritis [15].

* 1. **Peranan Konsentrasi Larutan Na2SO4 Terhadap Proses Korosi**

Sifat-sifat dari natrium sulfat (Na2SO4) ialah sebagai berikut [17] :

1. Berat Molekul : 142,04 g/mol
2. Titik Leleh : 884 ºC
3. Wujud : Padat
4. Warna : Putih
5. Kelarutan dalam air : 4,76 g/100 ml (0 ºC)

 42,7 g/100 ml (100 ºC)

1. Density : 2,664 g/cm3
2. Bereaksi dengan asam sulfat membentuk natrium hidrogen sulfat

 Na2SO4 + H2SO4 → 2 NaHSO4  (2.8)

1. Bereaksi dengan barium klorida membentuk natrium klorida dan barium sulfat

 Na2SO4 + BaCl2 → 2 NaCl + BaSO4  (2.9)

1. Dapat dibuat dengan berbagai macam proses ;

Secara laboratorium, dengan mereaksikan natrium hidroksida dan asam sulfat.

 2 NaOH + H2SO4 → Na2SO4 + 2 H2O (2.10)

Secara komersial, dapat dibuat dengan dua metode yaitu :

1. Proses *Mannheim*, dengan mereaksikan natrium klorida dan asam sulfat.

 2 NaCl + H2SO4 → Na2SO4 + 2 HCl (2.11)

1. Proses *Hargreaves*, dengan mereaksikan natrium klorida, sulfur dioksida, oksigen, dan air.

 4 NaCl + 2 SO2 + O2 + 2 H2O → 2 Na2SO4 + 4 HCl (2.12)



 **Gambar 2.8.** Bubuk Natrium Sulfat (Na2SO4) [17]

Kecepatan reaksi kimia dalam suatu larutan yang umum terjadi, sangat dipengaruhi oleh konsentrasi dari zat-zat yang bereaksi (reaktan). Secara umum reaksi kimia akan berlangsung lebih cepat jika konsentrasi pereaksi diperbesar. Larutan yang mengandung sulfida akan memberikan efek korosif yang sangat agresif pada logam. Sifat dari ion sulfida adalah sangat kuat dalam mencegah terjadinya proses pasifasi pada logam yang berada di lingkungan yang mengandung sulfida, ia akan terurai dengan cepat pada larutan tersebut.

Larutan natrium sulfat adalah larutan yang terbentuk dengan suatu proses awal melarutnya garam natrium sulfat dalam bentuk padat ke dalam bentuk pelarut air. Jika garam ini dilarutkan ke dalam air, maka akan terurai menjadi ion-ion natrum dan sulfat yang dapat bergerak dalam larutan dan menghantarkan listrik. Jika logam dalam lingkungan ini, maka ion sulfat yang telah terurai tadi akan terabsorbsi ke permukaan logam dan menghentikan proses pasifasi serta mencegah terjadinya pengendapan lapisan oksida pelindung. Sementara itu, natrium yang juga telah terurai sebagian juga akan mengendap di dalam larutan, sebagian terus bergerak menghantarkan listrik dan ada sebagian yang menguap dan tidak terlalu berpengaruh terhadap berlangsungnya proses korosi. Dengan berhentinya proses pasifasi ini, korosi yang terjadi pada logam tersebut dimungkinkan akan tetap terus berlangsung.

Semakin tinggi konsentrasi larutan natrium sulfat maka semakin besar pula ion sulfat yang berada di sekitar logam. Semakin besar jumlah ion sulfat yang berada di sekitar logam maka semakin besar pula terjadinya proses pencegahan timbulnya lapisan pelindung yang akan menimbulkan depasifasi pada permukaan logam. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa semakin tinggi konsentrasi larutan natrium sulfat, akan semakin besar pula dalam mempercepat laju korosi yang berlangsung pada suatu logam.