

BAB II

DASAR TEORI

2.1 Korosi

Korosi berasal dari bahasa latin “*Corrodere*” yang artinya perusakan logam atau berkarat. Definisi korosi adalah proses degradasi/deteorisasi/perusakan material yang terjadi disebabkan oleh lingkungan sekelilingnya. Beberapa pakar bersikeras definisi hanya berlaku pada logam saja, tetapi para insinyur korosi juga ada yang mendefinisikan istilah korosi berlaku juga untuk material non logam, seperti keramik, plastik, karet. Sebagai contoh rusaknya cat karet karena sinar matahari atau terkena bahan kimia, mencairnya lapisan tungku pembuatan baja, serangan logam yang *solid* oleh logam yang cair (*liquid metal corrosion*) [7].

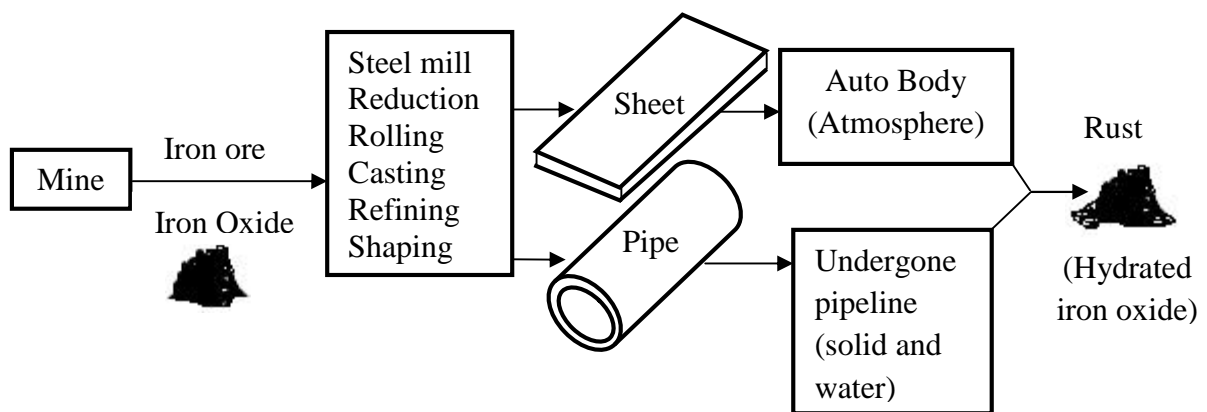
Adapun definisi korosi dari pakar lain :

- a. Perusakan material tanpa perusakan mekanis.
- b. Kebalikan dari metalurgi ekstraktif.
- c. Proses elektrokimia dalam mencapai kesetimbangan termodinamika suatu sistem. Jadi korosi adalah merupakan sistem termodinamika logam dengan lingkungan (air, udara, tanah) yang berusaha mencapai keseimbangan. Sistem ini dikategorikan setimbang bila logam telah membentuk oksida atau senyawa kimia lain yang lebih stabil (berenergi paling rendah) [7].

Adapun proses korosi yang terjadi, di samping oleh reaksi kimia biasa, maka yang lebih umum adalah proses elektro kimia. Yang dimaksud dengan lingkungannya dapat berupa udara dengan sinar matahari, embun, air tawar, air laut, air danau, air sungai dan tanah yang berupa tanah pertanian, tanah rawa, tanah kapur dan tanah berpasir/berbatu-batu [7].

Korosi disebut juga suatu penyakit dalam dunia teknik, walaupun secara langsung tidak termasuk produk teknik. Studi dari korosi adalah sejenis usaha pengendalian kerusakan supaya serangannya serendah mungkin dan dapat melampaui nilai ekonomisnya, atau jangan ada logam jadi rongsokan sebelum waktunya. Caranya adalah dengan pengendalian secara preventif supaya menghambat serangan korosi. Cara ini lebih baik daripada memperbaiki secara represif yang biayanya akan jauh lebih besar [7].

Korosi dapat berjalan secara cepat ataupun lambat tergantung dari material bahan, lingkungan, temperatur dan lain sebagainya. Dalam dunia teknik, material korosi yang sering disinggung adalah korosi pada logam. Ilustrasi dari proses pengkorosian pada material logam dapat dilihat pada Gambar 2.1 dimana besi yang dibentuk sesuai kegunaannya dapat terkorosi akibat lingkungan yang dihadapi pada aplikasinya [6].



Gambar 2.1 Proses pengkorosian logam [6]

Kondisi lingkungan sangat mempengaruhi tingkat korosifitas pada suatu material. Sebagai contoh bahwa kelembaban di Indonesia sangat korosif, dapat dibuktikan dari percobaan di bawah ini:

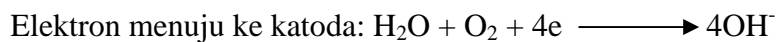
Dua buah bayonet yang terbuat dari baja karbon 0.45% dalam keadaan putih (tanpa lapis lindung) digantungkan dalam gelas penyungkup yang di bawahnya diberi pengering silicagel, maka setelah beberapa minggu kita amati ternyata masih tetap tidak ada perubahan. Tetapi bayonet lain yang terbuat dari bahan dan kondisi yang sama digantung di bawah atap yang dapat pengaruh langsung dari udara luar tapi tidak kena sinar matahari dan hujan, maka dalam hari ketiga sudah mulai ada lapisan yang berwarna coklat karena terjadi lapisan karat. Contoh lain yaitu pabrik minyak kelapa di Ambon yang menurut perancangannya dari Jepang akan tahan lebih dari 20 tahun, tetapi ternyata tangki-tangkinya sudah mulai berkarat pada tahun kedua karena air pendingin dan pencuci dicemari air laut pada saat pasang [7].

Dalam lingkungan tertentu dapat saja medianya bersifat asam netral, lembab, panas dan ada yang menunjang zat-zat renik yang juga dapat menimbulkan masalah korosi [7].

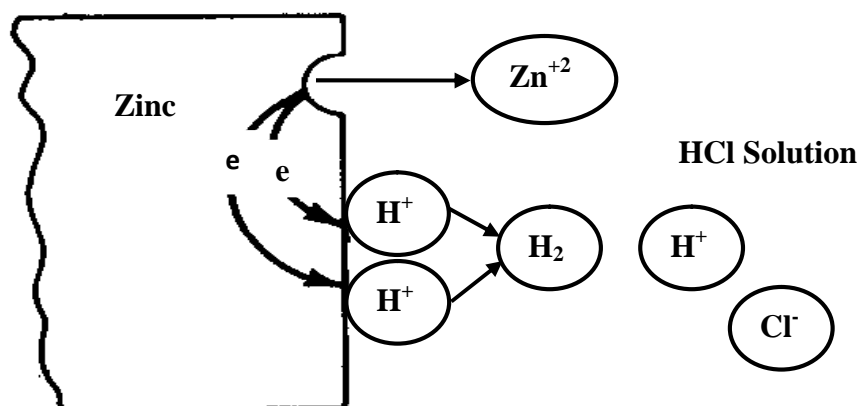
Dari segi teori, korosi tidak mungkin sepenuhnya dapat dicegah karena memang merupakan proses alamiah bahwa semua logam akan kembali ke sifat asalnya. Asal dari tanah kembali ke tanah, asal dari bijih besi kembali ke oksida besi. Walaupun demikian pengendalian korosi harus dilakukan secara maksimal, karena dilihat dari segi ekonomi dan segi keamanan merupakan hal yang tidak mungkin ditinggalkan [7].

Jadi pengendalian korosi harus dimulai dari perancangan, pengumpulan data lingkungan, proses, peralatan yang dipakai bahan baku dan cara pemeliharaan yang akan dilaksanakan [7].

Menurut proses elektrokimia, bahwa proses korosi pada logam disebabkan karena logam itu mempunyai komposisi kimia yang tidak homogen. Dalam kenyataan memang logam sangat sulit untuk dibuat betul-betul homogen. Akibatnya akan ada perbedaan potensial yang dapat menimbulkan korosi galvanis bila ada elektrolit (uap air dan udara). Bagian yang berpotensi lebih rendah akan menjadi anoda sedangkan yang berpotensi lebih tinggi akan menjadi katoda. Sebagai contoh korosi pada besi [7].



Contoh lain: Bila $\text{Zn} + 2\text{HCl} \longrightarrow \text{Zn Cl}_2 + \text{H}_2$ atau $\text{Zn} \longrightarrow \text{Zn}^{++}$ (reaksi oksidasi terkorosi disebut reaksi anodik). $2\text{H}^+ + 2\text{e} \longrightarrow \text{H}_2$ (reaksi reduksi disebut juga reaksi katodik) [7].



Gambar 2.2 Korosi karena logam tidak homogen [6]

Dapat disimpulkan bahwa logam kontak dengan elektrolit akan terjadi:

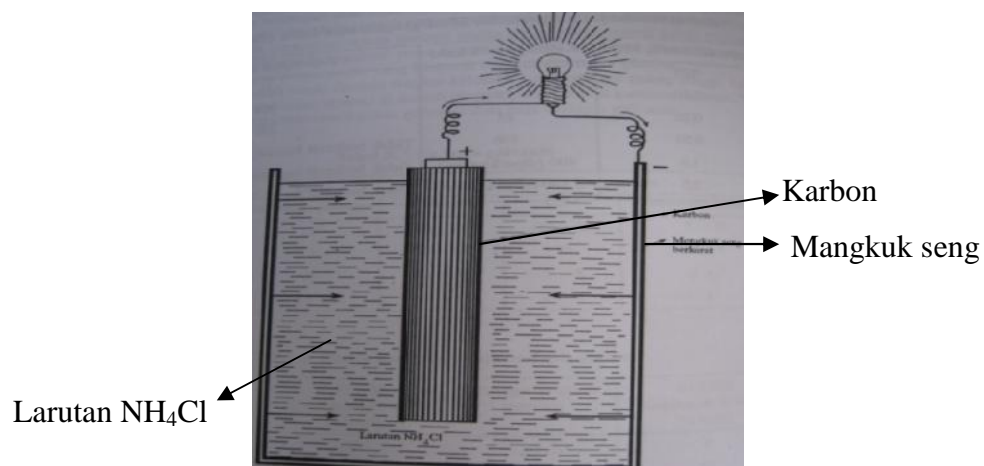
- Anoda di mana terjadi korosi.
- Katoda yang tidak terkorosi.
- Bajanya sebagai pembawa arus.
- Lingkungan yang korosif (air laut) sebagai elektrolit [7].

2.2 Klasifikasi Korosi

Korosi dapat diklasifikasikan dalam berbagai cara. Salah satu metode dalam pembagian korosi adalah korosi oksidasi dan korosi elektro kimia. Pembagian lain dari klasifikasi korosi adalah korosi temperatur rendah dan korosi temperatur tinggi. Adapun pembagian yang sering digunakan adalah *wet corrosion* and *dry corrosion* [6].

2.2.1 Korosi Oksidasi dan Korosi Elektrokimia

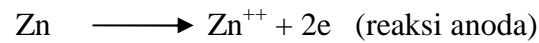
Pada umumnya proses pengkaratan terdiri dari proses elektrokimia, yang mekanismenya sama dengan yang terjadi di dalam baterai lampu senter. Baterai terdiri dari elektroda yang terbuat dari mangkuk yang terbuat dari seng dan elektroda karbon. Kedua elektroda tersebut dipisahkan oleh elektrolit yang terdiri dari larutan amonium klorida (NH_4Cl) [9].



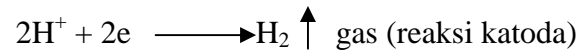
Gambar 2.3 Proses korosi pada batu baterai [9]

Kalau elektroda karbon dihubungkan dengan elektroda mangkuk seng melalui sebuah bola lampu, maka bola lampu tersebut akan menyala karena terjadinya arus listrik yang mengalir dari katoda ke anoda melalui elektrolit NH_4Cl [9].

Pada mangkuk seng terjadi reaksi oksidasi [9].



Sedangkan pada elektroda karbon terjadi reaksi reduksi



Akibat oksidasi tersebut, metal Zn diubah menjadi ion Zn yang terhidrasi $\text{Zn}^{2+}n\text{H}_2\text{O}$. Semakin besar arus yang terjadi, semakin banyak metal Zn yang menjadi ion sehingga metal seng kehilangan massa atau dengan kata lain berkarat. Berat metal yang bereaksi, sesuai dengan hukum Faraday, dinyatakan dalam persamaan di bawah ini [9].

$$\text{Berat metal yang bereaksi} = kIt \tag{2.1}$$

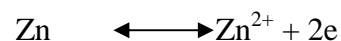
Dimana: I = arus dalam ampere

$$K = \text{konstanta} = 3.39 \times 10^{-4} \text{ g/C}$$

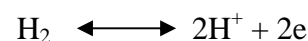
t = waktu dalam detik

Karena serangan karat tersebut, mangkuk seng akan berlubang (*perforated*) hanya dalam beberapa jam saja, namun apabila kabel penghubung dilepas, arus listrik terputus, umur mangkuk seng dapat bertahun-tahun. Karena dengan kondisi tidak tersambung (*open circuit*) tersebut, proses pengkaratan seng menjadi sangat lambat, yang umumnya disebabkan oleh kotor, seperti besi yang tertanam di dalam permukaan seng. Kotoran tersebut bekerja sebagai katoda terhadap seng yang bersifat anodik, sehingga terjadi aliran elektron dari anoda ke katoda dan menyebabkan karat di daerah anoda [9].

Bentuk karat elektro kimiawi yang paling sering ditemukan adalah proses elektrokimia dari oksida metal. Oksidasi adalah terlepasnya elektron dari suatu atom, misal terlepasnya elektron dari atom seng [9].



Suatu potensial tertentu yang dikandung setiap metal yang bertendensi untuk berkarat atau teroksidasi disebut potensial elektroda. Potensial ini bergantung pada kondisi metal dan kondisi larutan penghantar. Potensial elektroda didapatkan dengan mengukur selisih tegangan listrik antara metal yang diukur dengan elektroda hidrogen standar apabila keduanya dimasukkan ke dalam larutan penghantar. Zat hidrogen masuk ke dalam larutan penghantar melalui reaksi sebagai berikut:

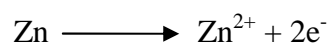


Apabila elektroda seng dihubungkan dengan potensiometer, tercatat bahwa potensial elektroda hidrogen lebih tinggi 0.76 volt dibanding potensial elektroda seng. Potensial elektroda baku logam-logam lain pada temperatur 25⁰C dapat dilihat tabel di bawah ini:

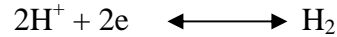
Tabel 2.1 Tabel potensial elektroda logam [6]

Logam	Potensial elektroda (Volt)	
Au = Au ³⁺ + 3e	1.498	↑ Semakin katodis
O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O	1.229	
Pt = Pt ²⁺ + 2e	1.2	
Pd = Pd ²⁺ + 2e	0.987	
Ag = Ag ⁺ + e	0.799	
2Hg = Hg ₂ ²⁺ + 2e	0.788	
Fe ³⁺ + e = Fe ²⁺	0.771	
O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4OH	0.401	
Cu = Cu ²⁺ + 2e	0.337	
Sn ⁴⁺ + 2e = Sn ²⁺	0.15	
2H ⁺ + 2e = H ₂	0	↓ Semakin anodis
Pb = Pb ²⁺ + 2e	-0.126	
Sn = Sn ²⁺ + 2e	-0.236	
Ni = Ni ²⁺ + 2e	-0.25	
Co = Co ²⁺ + 2e	-0.277	
Cd = Cd ²⁺ + 2e	-0.403	
Fe = Fe ²⁺ + 2e	-0.44	
Cr = Cr ³⁺ + 3e	-0.744	
Zn = Zn ²⁺ + 2e	-0.763	
Al = Al ³⁺ + 3e	-1.662	
Mg = Mg ²⁺ + 2e	-2.363	
Na = Na ⁺ + e	-2.714	
K = K ⁺ + e	-0.925	

Namun apabila seng digabungkan dengan platinum di dalam larutan penghantar, maka seng akan bersifat anodik dan platinum akan bersifat katodik. Di daerah anoda terjadi oksidasi dimana atom seng kehilangan elektronnya menjadi ion bermuatan positif yang larut ke dalam larutan penghantar [9].



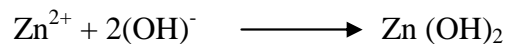
Di daerah katoda terjadi reaksi reduksi pada H^+ yang berada di larutan penghantar yang menjadi gelembung gas H_2 dan kemudian menempel di permukaan elektroda karbon.



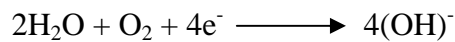
Di dalam larutan terdapat ion-ion $(OH)^-$ yang berasal dari reaksi disosiasi air.



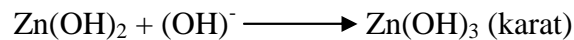
dengan ion-ion seng menjadi:



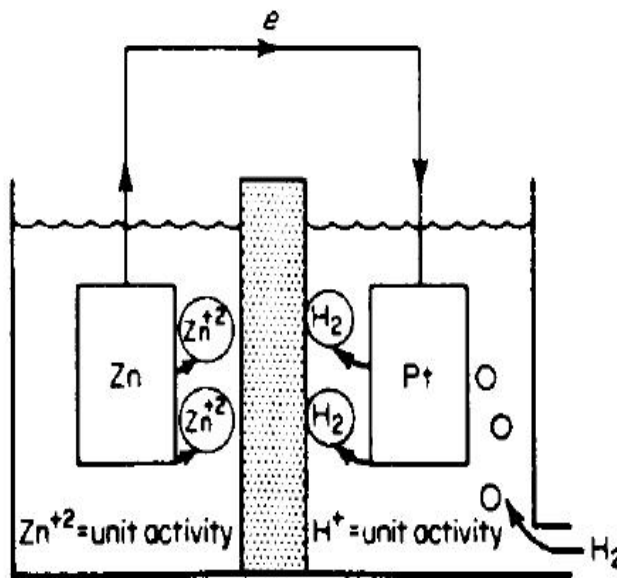
Apabila terdapat kelebihan zat asam di dalam larutan akan terjadi pembentukan ion hidroksil di daerah katoda.



Yang mengakibatkan percepatan proses pengkaratan dan menghasilkan kerak/*rust*.



Elektroda seng yang anodik akan kehilangan massa karena melarutnya ion-ion Zn^{2+} yang tidak stabil, karenanya elektroda seng dikatakan berkarat dengan ditandai terjadinya kerusakan pada permukaannya [9].



Gambar 2.4 Karat elektrokimia pada logam seng [6]

2.2.2 Korosi Suhu Rendah dan Suhu Tinggi

Pada umumnya logam-logam pada suhu tinggi sangat mudah rusak, karena adanya reaksi yang yang cepat dengan oksigen dari udara. Kecuali logam mulia yang mempunyai daya

affiniteit yang sangat rendah terhadap oksigen, sehingga terbentuk lapisan oksida yang sangat tipis. Apabila dipanaskan maka oksida tersebut akan terurai kembali. Sebagai contoh perak, di atas 180°C tidak akan terbentuk oksida lagi, juga paladium pada 450°C terjadi hal yang sama. Wolfram yang dipanaskan di udara maka tidak menunjukkan perubahan warna yang nyata, hanya beratnya bisa berkurang karena terjadinya penguapan dari oksida yang terjadi [7].

Pada logam-logam ringan kecuali aluminium, oksidanya tidak membentuk lapisan yang cukup kedap (tidak dapat tembus air), hingga pada suhu tinggi akan lebih mudah teroksidasi, sambil memancarkan cahaya (magnesium). Pada besi sebenarnya terjadi lapisan oksida yang merata dan kedap, tapi sering retak karena molekul oksida besi lebih besar dari besinya dan timbul dorongan sesamanya, dan oksigen dapat berdifusi lagi ke dalamnya, sehingga proses oksidasi dapat berlangsung lagi. Faktor penentuan terjadinya proses ini adalah suhu dan waktu, maka semakin tinggi suhu maka kecepatan oksidasi juga meningkat dengan cepat [7].

Meskipun oksidasi umumnya mengacu pada reaksi menghasilkan elektron, istilah ini juga digunakan untuk menunjukkan reaksi yang terjadi antara logam dan udara (oksigen) di dalam lingkungan air atau fase berair. *Scaling, tarnishing, dry corrosion* kadang-kadang digunakan untuk menggambarkan fenomena ini. Karena hampir setiap logam dan paduan logam akan bereaksi dengan udara pada suhu tinggi, maka ketahanan oksidasi harus diperhatikan dalam aplikasi metalurgi teknik. Karena peningkatan suhu ini, oksidasi logam juga meningkat. Seperti dalam aplikasi untuk turbin gas, mesin roket dan suhu tinggi sistem petrokimia [6].

Korosi di kilang Petrokimia dapat diklasifikasikan menjadi korosi suhu rendah, dianggap terjadi di bawah suhu 260°C (500°F). Korosi suhu rendah ini mengharuskan adanya air sebagai elektrolitnya. Sedangkan korosi suhu tinggi terjadi berkisar di atas 260°C (500°F). Air tidak diperlukan dalam korosi ini karena korosi terjadi oleh reaksi langsung antara logam dengan lingkungannya. Karat suhu tinggi yang terjadi pada sudu-sudu pertama dari turbin gas bekerja di bawah suhu antara 650°C atau di bawah 700°C . Sudu-sudu tersebut mengalami serangan oksidasi yang sangat cepat (*accelerated oxidation*) [9].

Sebuah konferensi tentang korosi suhu tinggi telah diterbitkan. Korosi suhu tinggi ini sangat berkaitan dengan ketahanan oksidasi. Salah satu awal dari studi ilmiah tentang oksidasi, Pilling dan Bedworth mengusulkan bahwa ketahanan oksidasi harus terkait dengan

rasio volume oksida dan logam per gram atom logam. Menurut Philip dan Bedworth, volume rasio kurang dari 1 menghasilkan lapisan oksida yang tidak cukup untuk menutupi logam yang terlindungi, sehingga selaput ini berpori dan tidak berfungsi sebagai pelindung. Proses oksidasi terus berjalan dengan laju linier terhadap waktu [6].

Sama halnya ada yang berpendapat bahwa rasio yang jauh lebih besar dari 1 cenderung untuk menghasilkan lapisan oksida yang dapat menutupi permukaan material, sehingga berfungsi sebagai pelindung. Dalam kasus aluminium misalnya, inilah yang terjadi. Seringkali tegangan dalam berkembang dalam oksida ketika oksida tersebut menebal. Kalau tegangan yang berkembang itu kecil, retak-retak atau cacat-cacat akan menjadi rapat sehingga menghambat laju oksidasi. Tetapi kalau tegangan dalam tersebut cukup besar, ikatan antara oksida dan logam bisa terputus sehingga lapisan itu akan pecah dan mengelupas. Pengelupasan tersebut terjadi karena perpatahan lapisan antarmuka antara logam dan oksida sekaligus melepaskan tegangan dalam oksida. Tentu saja besar tegangan di dalam oksida terus meningkat ketika lapisan tersebut semakin tebal. Oleh sebab itu, bila laju oksida kecil untuk waktu yang lama, tegangan yang terbentuk dalam selaput oksida yang tipis hanya untuk menjaga agar selaput pelindung itu melekat erat. Meskipun dengan laju lambat sekali, selaput itu tetap menebal sampai akhirnya tingkat tegangan itu mampu menyebabkan lapisan antarmuka putus secara spontan dan laju oksidasi tiba-tiba melonjak [5].

Perbandingan volume untuk beberapa metal dapat dilihat pada Tabel 2.2. Seperti ditunjukkan, rasio ini tidak secara akurat memprediksi ketahanan oksidasi, meskipun ada beberapa kesepakatan secara kualitatif. Pada umumnya, logam dengan rasio volume kurang dari 1 maka karat tidak akan menutupi material, berbeda dengan rasio volume yang sangat tinggi (2 sampai 3), tetapi rasio ini dimaksudkan hanya sebagai kriteria empiris dan tidak mencakup sifat-sifat lain yang lebih penting dalam menentukan ketahanan oksidasi. Perbandingan yang ideal menurut mereka adalah mendekati satu [5].

Tabel 2.2 Volume rasio oksida metal [6]

Protective oxides	Nonprotective oxides
Be-1.59	Li-0.57
Cu-1.68	Na-0.57
Al-1.28	K-0.45
Si-2.27	Ag-1.59
Cr-1.99	Cd-1.21
Mn-1.79	Ti-1.95
Fe-1.77	Mo-3.4
Co-1.99	Cb-2.61
Ni-1.52	Sb-2.35
Pd-1.6	W-3.4
Pb-1.4	Ta-2.33
Ce-1.16	U-3.05
	V-3.15

Source: B. Chalmes, Physical Metallurgy. P.445, John Willey & Sons, Inc, New York 1959

Penyebab karat suhu tinggi diperkirakan disebabkan oleh salah satu sifat oksida yang dominan yakni sifat elektro kimiawi pada suhu tinggi di samping sifat *fluxing* pada titik cairnya. Hal ini terbukti dengan terbentuknya Fe_3O_4 yang konduktif dan keropos (*porous/spongy*) yang jika dipenuhi dengan elektrolit cair akan menghasilkan sel karat yang terdiri dari Fe_3O_4 sebagai elektroda oksigen dan bahan dasar sebagai anoda. Laju oksidanya menjadi sangat tinggi melebihi oksidasi metal yang langsung berhubungan dengan oksigen, hal ini disebabkan oleh terjadinya migrasi ion-ion oksigen dan metal yang sangat cepat. Untuk mengupayakan agar logam baja tahan terhadap proses oksidasi, diperlukan logam pencampur seperti kromium. Dengan dicampurnya baja atau nikel dengan kromium dapat menaikkan ketahanan terhadap oksidasi [9].

2.2.3 Wet Corrosion dan Dry Corrosion

Korosi adalah reaksi kimia antara logam dan lingkungannya yang berakibat mengalirnya arus listrik. Lingkungan yang dimaksud adalah lingkungan yang berair, tetapi ini tidak berarti bahwa korosi tidak terjadi bila air tidak ada. Banyak reaksi korosi dapat berlangsung di

lingkungan yang dikatakan kering. Selain itu ingat bahwa korosi dapat terjadi di udara karena kandungan uap air, serta bahan-bahan ionik cukup untuk menyebabkan korosi seperti bila logam direndam dalam air. Keberadaan air dan bahan ionik saling menunjang: arus hanya dapat diangkut melalui air oleh ion-ion bebas, sementara air menyebabkan terurainya padatan ionik menjadi ion-ion bebas yang dibutuhkan. Sebagai contoh untuk menunjukkan bahwa arus listrik mengalir dalam larutan hanya bila larutan itu mengandung ion-ion, misalnya larutan natrium klorida berpelarut air, seandainya ion-ion tidak ada, seperti pada spiritus putih, atau hanya sedikit sekali pada air murni, aliran arus tidak ada dan karena itu aliran listrik tidak terbentuk [5].

Wet corrosion terjadi ketika ada fasa cair yang terlibat dalam proses korosi. Korosi ini biasanya melibatkan larutan berair atau elektrolit. Contoh yang sering dijumpai adalah korosi besi karena berada di lingkungan berair. *Dry corrosion* terjadi karena tidak adanya fasa cair atau fasa diatas titik embun dari lingkungan. Penyebab dari korosi ini adalah uap air dan gas-gas yang ada di lingkungan sekitarnya. Korosi ini paling sering dikaitkan dengan suhu yang tinggi. Sebagai contoh serangan korosi pada baja akibat dimasukkan di dalam tungku pembakaran [6].

2.3 Laju Korosi

Karena hampir semua korosi adalah merupakan suatu reaksi elektrokimia, semua yang mempengaruhi kecepatan suatu reaksi kimia atau jumlah arus yang mengalir akan mempengaruhi laju korosi. Hukum Ohm dapat diterapkan untuk bagian elektrik dari sel korosi. Laju korosi berbanding lurus dengan sejumlah arus yang mengalir pada sel korosi elektrokimia. Jika arus dapat diukur, suatu kalkulasi yang tepat dari kehilangan metal dapat ditentukan. Ini berarti bahwa suatu pengukuran dalam ampere atau milliampere secara matematis dihitung dalam kilogram (pound) per tahun. Suatu Amp tahun adalah satu Ampere yang mengalir selama periode satu tahun. Logam yang berbeda memiliki laju korosi yang berbeda [6].

Jika diketahui penurunan massa dari suatu material yang terkorosi maka laju korosi dapat dihitung dengan menggunakan rumus sebagai berikut:

$$\text{mpy} = \frac{534 W}{DAT} \quad (2.2)$$

Dimana:

mpy = mils penetration per year

W = pengurangan massa akibat korosi (mg)

D = massa jenis material (gram/cm^3)

A = luas spesimen yang terkorosi (sq.in)

T = lamanya pengujian (jam)

Konversi laju korosi kesatuan yang lain:

1 mpy = 1000 ipy

1 mpy = 0.0254 mm/tahun

1 mpy = 25.4 μm /tahun

1 mpy = 12,100 in/bulan

1 mpy = 2.90 nm/jam

1 mpy = 0.0694 d gr/m^2 tahun [6].

2.3.1 Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Laju Korosi

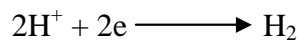
Sering di dalam proses industri, faktor-faktor yang mempengaruhi korosi terkadang diinginkan untuk melakukan perekayasaan diproses industri. Berikut ini adalah faktor-faktor lingkungan yang mempengaruhi laju korosi suatu material:

2.3.1.1 Polarisasi

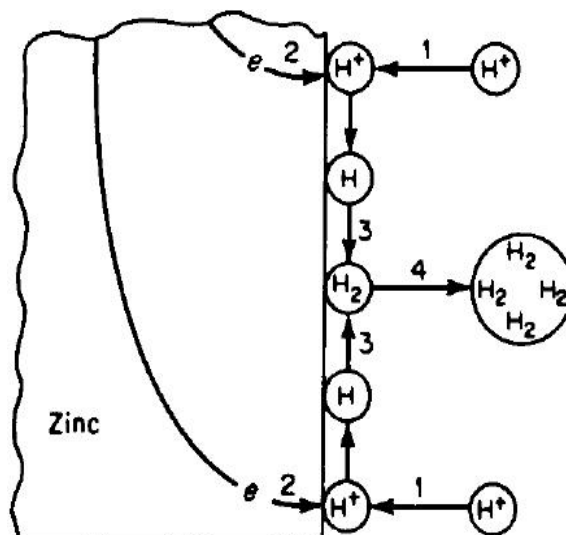
Suatu reaksi elektrokimia dikatakan terpolarisasi apabila terjadi proses perlambatan dari laju reaksi semula. Polarisasi bertindak sebagai pelapis tambahan, dan mempengaruhi tingkat pH dan konsentrasi ion pada elektrolit. Kecepatan pada reaksi elektrokimia terbatas oleh

bermacam-macam faktor fisis dan kimia. Oleh karena itu reaksi elektrokimia dapat dikatakan sebagai polarisasi atau penurunan yang disebabkan oleh faktor lingkungan. Polarisasi dapat dibagi menjadi dua jenis yang berbeda yaitu akitifasi polarisasi dan konsentrasi polarisasi [6].

Polarisasi aktivasi adalah polarisasi yang disebabkan oleh faktor pelambat yang berasal dari reaksi elektrokimia itu sendiri, yakni terjadinya evolusi terbentuknya gas hidrogen di katoda.



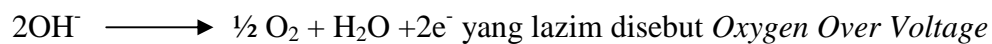
Sebagai ilustrasi yang mudah adalah reaksi terlepasnya atom hidrogen pada logam *zinc* sebagai akibat dari korosi pada lingkungan asam. Gambar 2.5 menunjukkan skema suatu tahapan pada proses tereduksinya hidrogen pada permukaan logam *zinc*. Tahapan ini dapat pula terjadi pada suatu jenis atom yang tereduksi pada permukaan logam. Tahap pertama atom tersebut harus dapat mengikat suatu permukaan sebelum terjadinya reaksi. Tahap kedua harus terjadi transfer elektron sebagai hasil reduksi dari atom tersebut. Tahap ketiga, dua atom hidrogen menyatu untuk membentuk gelembung dan pada tahap ke empat, gelembung tersebut menjadi gas hidrogen. Kecepatan reduksi pada ion hidrogen dapat dikendalikan dengan memperlambat empat tahap di atas [6].



Gambar 2.5 Reaksi reduksi hidrogen [6]

Laju reduksi ion hidrogen menjadi gas hidrogen merupakan fungsi beberapa faktor termasuk kecepatan transfer elektron ke ion hidrogen di permukaan metal. Jadi terdapat keterkaitan antara laju reaksi dengan jenis metal, konsentrasi ion hidrogen serta suhu reaksi tersebut. Kemampuan metal-metal untuk mentransfer elektron ke ion hidrogen dipermukaannya berbeda-beda, sehingga karenanya laju evolusi gas hidrogen pada permukaan berbagai bahan metal pun berbeda-beda pula [9].

Di samping fenomena tereduksinya ion hidrogen (atom hidrogen) menjadi molekul gas hidrogen yang lazim disebut *Hydrogen Over Voltage*, terdapat pula fenomena terurainya ion OH^- di anoda menjadi molekul O_2 dan air.

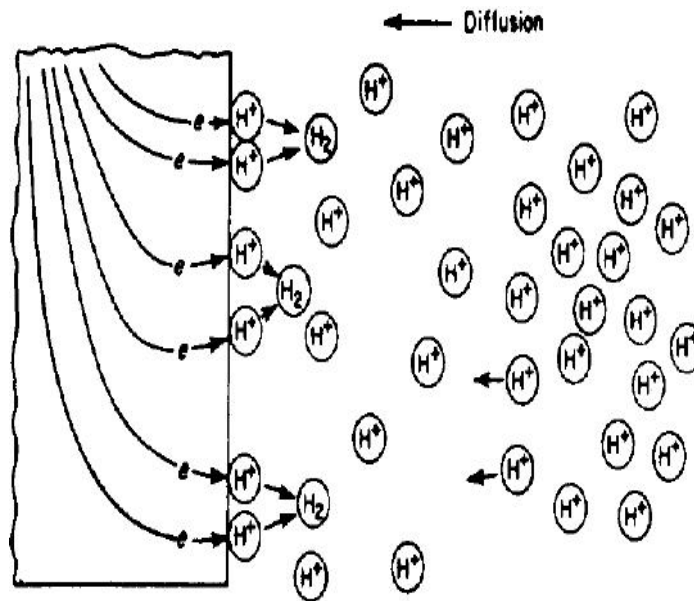


Overvoltage dapat pula terjadi pada unsur Cl^- atau Br^- , namun nilainya pada suatu kepadatan arus tertentu jauh lebih kecil dibanding evolusi O_2 dan H_2 . Polarisasi aktivasi meningkat dengan dengan meningkatnya kepadatan arus (i). Hal ini dapat dilihat pada persamaan Tafel di bawah ini:

$$\eta = \log i/i_0 \quad (2.3)$$

dimana η dan i_0 konstan untuk suatu kondisi metal dan lingkungan tertentu, namun keduanya sangat bergantung pada suhu. η = Tafel slope i_0 = pertukaran arus, η = polarisasi aktivasi atau *over voltage* [9].

Polarisasi konsentrasi menyangkut proses pelambatan reaksi elektro kimiawi sebagai akibat dari perubahan konsentrasi di dalam larutan di dekat permukaan metal. Konsentrasi polarisasi digambarkan pada Gambar 2.6. Untuk kasus evolusi hidrogen, dimana terdapat ion-ion hidrogen yang sangat kecil, dan kecepatan reduksi dapat dikendalikan oleh difusi pada ion-ion hidrogen yang terjadi pada permukaan logam. Aktivasi polarisasi biasanya dapat dikontrol pada media yang mengandung konsentrasi tinggi dan pada media pengkorosian aktif (contoh: konsentrasi asam). Konsentrasi polarisasi pada umumnya didominasi ketika konsentrasi pada proses reduksi adalah kecil, (contoh: asam yang terlarut dan aerasi garam). Konsentrasi yang berhubungan dengan logam biasanya kecil dan bisa diabaikan. Konsentrasi polarisasi sangat penting hanya pada reaksi reduksi [6].



Gambar 2.6 Polarisasi konsentrasi selama reduksi hidrogen [6]

Apabila reaksi tetap berlangsung pada laju yang tinggi, sedang konsentrasi ion hidrogen di dalam larutan relatif rendah, maka di daerah dekat permukaan metal akan kekurangan ion hidrogen karena telah dikonsumsi oleh reaksi katodik. Pada kondisi ini laju reaksi ditentukan oleh laju difusi ion hidrogen ke permukaan metal [9].

Misalkan sebagai contoh apabila tembaga dibuat katoda di dalam larutan CuSO_4 , yang aktivitas ion cuprinya diekspresikan dalam Cu^{2+} , maka potensial E , tanpa adanya arus luar dinyatakan dalam persamaan Nernst.

$$E = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log \text{Cu}^{2+} \quad (2.4)$$

Apabila terjadi aliran arus, tembaga dideposisikan pada permukaan elektroda, sehingga mengurangi konsentrasi ion cupri di permukaan sehingga aktivitas ion cupri menjadi $(\text{Cu}^{2+})_s$. Potensial elektroda menjadi E_2 yang besarnya:

$$E_2 = 0.337 + \frac{0.0592}{2} \log (\text{Cu}^{2+})_s \quad (2.5)$$

Karena $(Cu^{2+})_S$ lebih kecil dari Cu^{2+} , maka potensial elektroda yang terpolarisasi menjadi lebih tidak mulia (lebih aktif) daripada apabila tidak terdapat arus dari luar, selisih potensial.

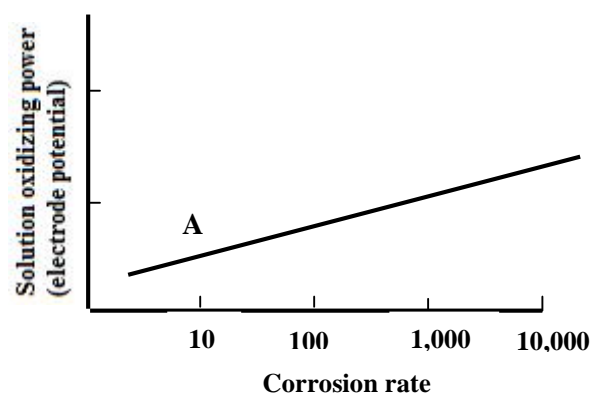
$$2- 1 = - \frac{0.0592}{2} \log \frac{Cu^{2+}}{(Cu^{2+})_S} \quad (2.5)$$

Disini dapat disimpulkan bahwa polarisasi adalah jangkauan dari perubahan potensial yang disebabkan oleh arus dan ke elektroda yang dinyatakan dalam volt [9].

2.3.1.2 Pasivasi

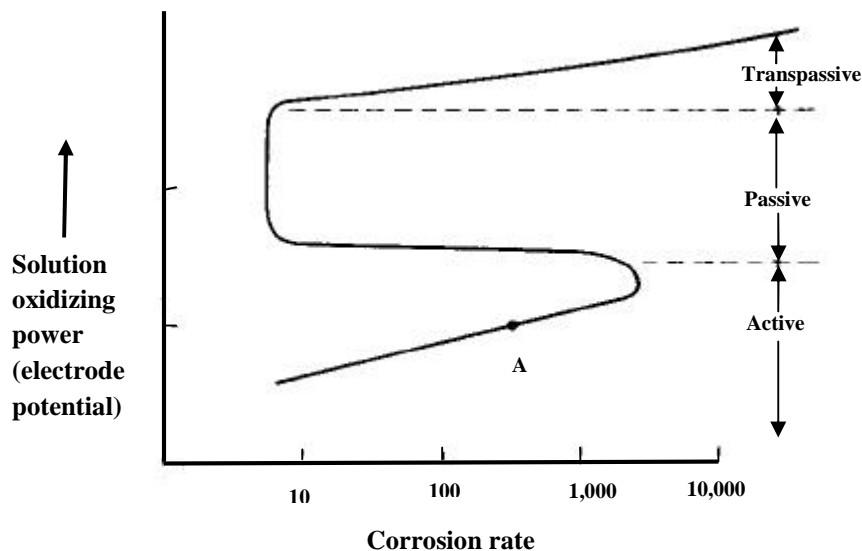
Pada dasarnya, pasivitas adalah lepasnya suatu unsur akibat reaksi kimia yang dialami oleh beberapa logam dan paduan pada suatu kondisi lingkungan khusus. Logam dan paduan yang mengalami pasivitas diantaranya besi, nikel, silicon, chromium, titanium dan paduan-paduannya. Observasi juga telah dilakukan untuk mengetahui efek pasivitas pada beberapa logam, diantaranya *zinc*, *cadmium*, *tin* dan *thorium* [6].

Pasivitas sulit untuk didefinisikan, karena pasivitas hanya dapat digambarkan secara kuantitatif dimana karakteristik suatu logam akan mengalami pengaruh yang luar biasa akibat pasivitas. Pada Gambar 2.7 diilustrasikan suatu pasivitas yang dialami oleh logam, dimana laju korosi logam tersebut dipengaruhi oleh daya oksidasi dengan menggunakan potensial elektron. Gambar tersebut mengilustrasikan bahwa sebuah logam dicelupkan pada lingkungan asam yang terbebas dari kandungan udara, lingkungan tersebut ditambahkan daya oksidasi pada titik A dan laju korosinya digambarkan dengan sebuah garis pada gambar tersebut. Jika daya oksidasi pada lingkungan ini meningkat, maka laju korosi pada logam tersebut juga meningkat [6].



Gambar 2.7 Laju korosi pada logam sebagai fungsi dari potensial elektron [6]

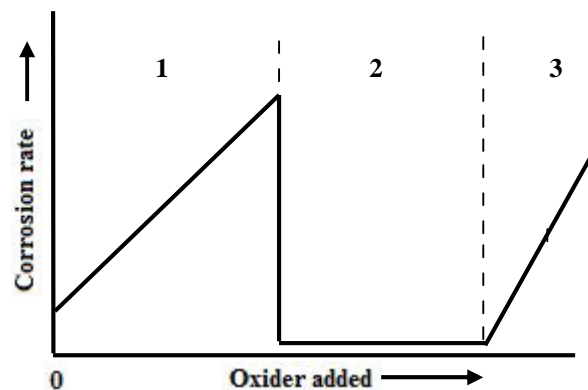
Gambar 2.8 mengilustrasikan jenis-jenis material berdasarkan laju korosinya pada penambahan daya oksidasi dengan menggunakan elektroda potensial. Jenis-jenis material dibagi menjadi tiga kategori yaitu aktif, pasif dan transpatif. Untuk material pada daerah aktif biasanya daerah ini identik dengan logam pada umumnya, dimana penambahan daya oksidasi dengan menggunakan elektroda potensial diikuti dengan penambahan laju korosi. Untuk material yang berada pada daerah pasif, penambahan daya oksidasi tidak mempengaruhi laju korosi yang terjadi pada material tersebut. Sedangkan untuk daerah transpatif, penambahan daya oksidasi tidak mempengaruhi laju korosi, namun untuk penambahan daya oksidasi yang besar, laju korosi material tersebut juga ikut bertambah [6].



Gambar 2.8 Karakteristik korosi dari logam aktif-pasif sebagai fungsi potensial elektroda [6]

2.3.1.3 Konsentrasi Oksigen

Pengaruh oksigen pada laju korosi dapat digambarkan pada grafik yang ditunjukkan pada Gambar 2.9. Bentuk grafik tersebut dibagi menjadi tiga bagian yang berbeda. Untuk daerah 1 adalah karakteristik pada logam normal dan juga pada logam aktif-pasif di mana logam tersebut berada pada daerah aktif. Untuk logam yang ditunjukkan pada daerah transisi aktif-pasif, sifat pasif dicapai bila kuantitas oksigen tercukupi. Bertambah cepatnya laju korosi seiring dengan bertambahnya konsentrasi oksigen yang ditambahkan hal ini digambarkan pada daerah 1 dimana karakteristik daerah ini dimiliki oleh logam monel dan tembaga pada lingkungan *acid solution* yang mengandung oksigen [6].



Examples

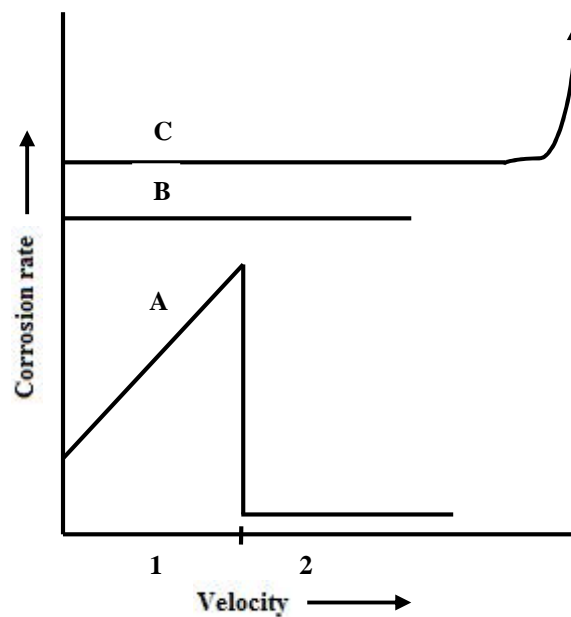
- 1: Monel in $\text{HCl} + \text{O}_2$
Cu in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
Fe in $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 1-2: 18Cr-Ni in $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$
Ti in $\text{HCl} + \text{Cu}^{+2}$
- 2: 18Cr-8Ni in HNO_3
Hastelloy C in FeCl_3
- 2-3: 18Cr-8Ni in $\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$
- 1-2-3: 18Cr-8Ni in concentrated
 $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3$ mixtures at
elevated temperatures

Gambar 2.9 Pengaruh oksigen terhadap laju oksidasi [6]

2.3.1.4 Kecepatan Angin

Pengaruh kecepatan angin terhadap laju korosi adalah seperti pengaruh penambahan oksigen terhadap laju korosi. Gambar 2.10 menunjukkan ciri khas pengaruh kecepatan terhadap laju reaksi. Untuk proses korosi yang dikendalikan oleh aktivasi polarisasi maka kecepatan tidak memiliki pengaruh terhadap laju reaksi, seperti yang diilustrasikan oleh kurva B. Jika proses korosi dikendalikan oleh difusi katodik. Ketika kecepatan meningkat maka laju korosi meningkat seperti yang ditunjukkan pada kurva A bagian 1. Pengaruh ini umumnya terjadi ketika adanya zat pengoksidasi dalam jumlah yang sedikit, seperti halnya oksigen yang terlarut dalam larutan asam atau air [6].

Jika proses mengalami difusi dan logam bersifat pasif maka besarnya laju reaksi akan digambarkan oleh kurva A bagian 1 dan 2. Beberapa logam memiliki ketahanan korosi pada medium tertentu karena terbentuknya lapisan pelindung yang sangat besar. Ketika material yang terkena sinar matahari dan terdapat angin yang sangat besar maka hal ini dapat menyebabkan kerusakan pada lapisan pelindung tersebut, sehingga laju korosi meningkat. Seperti yang ditunjukkan pada kurva C [6].



Examples

Curve A

1: Fe in $H_2O + O_2$

Cu in $H_2O + O_2$

1-2: 18Cr-Ni in $H_2SO_4 + Fe^{3+}$

Ti in $HCl + Cu^{+2}$

Curve B: Fe in dilute HCl

18Cr-Ni in H_2SO_4

Curve C: Pb in dilute H_2SO_4

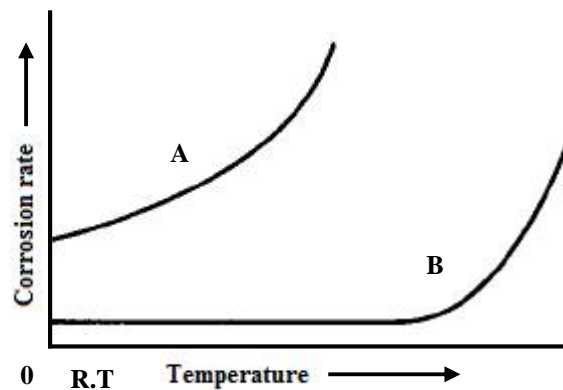
Fe in concentrated H_2SO_4

Gambar 2.10 Pengaruh kecepatan terhadap laju korosi [6]

2.3.1.5 Pengaruh Suhu

Peningkatan suhu dapat meningkatkan laju reaksi kimia. Gambar 2.11 menggambarkan pengamatan dua keadaan umum pengaruh suhu terhadap laju korosi logam. Kurva A

menunjukkan kenaikan yang sangat cepat dalam laju korosi disebabkan oleh kenaikan suhu pula. Kurva B menggambarkan bahwa laju reaksi tidak terlalu dipengaruhi oleh kenaikan suhu, yaitu pengaruh suhu diabaikan terhadap laju reaksi meskipun terjadi dalam suhu yang sangat tinggi. Sebagai contoh kasus yang terjadi pada baja karbon, monel dan nikel dalam lingkungan yang asam [6].



Examples

Curve A: 18Cr-8Ni in H_2SO_4

Ni in HCl

Fe in HF

Curve B: 18Cr-8Ni in HNO_3

Monel in HF

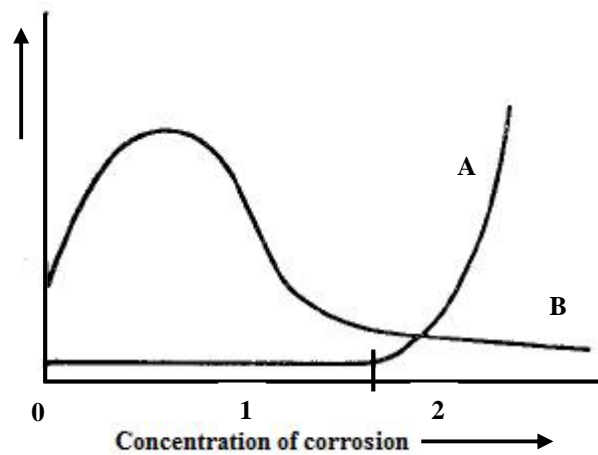
Ni in NaOH

Gambar 2.11 Pengaruh suhu terhadap laju reaksi [6]

2.3.1.6 Konsentrasi korosif

Gambar 2.12 menunjukkan konsentrasi korosif terhadap laju reaksi. Sebagai catatan kurva A memiliki dua bagian yaitu 1 dan 2. Kebanyakan material menunjukkan bahwa efek konsentrasi korosif tidak terlalu berdampak pada laju korosi. Seperti yang ditunjukkan pada kurva bagian pertama. Adapun material yang lain menunjukkan perilaku yang berbeda ketika konsentrasi korosif meningkat mengakibatkan laju korosi meningkat pula. Timah adalah contoh yang menunjukkan pengaruh tersebut. Pada konsentrasi yang rendah timah membentuk lapisan pelindung, namun pada konsentrasi yang tinggi lapisan pelindung tersebut larut sehingga laju korosi bertambah seiring dengan pertambahan konsentrasi korosif. Sifat asam yang larut dalam semua konsentrasi air, sering menghasilkan kurva yang mirip dengan kurva

B. Awalnya pada kurva B, kenaikan konsentrasi korosi menyebabkan laju korosi juga meningkat. Terutama karena fakta menunjukkan bahwa sejumlah ion hidrogen yang bersifat aktif akan bertambah banyak karena konsentrasi asam juga meningkat. Namun karena konsentrasi asam terus meningkat, laju korosi mencapai titik maksimum dan akhirnya akan menurun. Hal ini tidak diragukan lagi karena fakta, bahwa konsentrasi yang sangat tinggi maka ionisasi asam akan berkurang. Karena ini, kebanyakan larutan asam seperti *sulfuric*, *acetic*, *hydrofluoric* dan yang lainnya pada hakekatnya tidak dapat bereaksi pada kondisi murni atau 100% konsentrasi [6].



Examples

Curve A

- 1: Ni in NaOH
 18Cr-8Ni in HNO₃
 Hastelloy B in HCl
 1-2: Monel in HCl
 Pb in H₂SO₄

Curve B

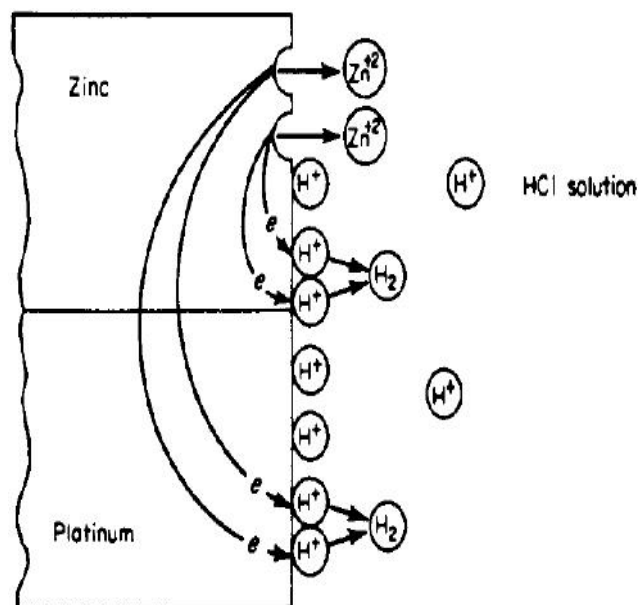
- Al in acetic acid and HNO₃
 18Cr-8Ni in H₂SO₄
 Fe in H₂SO₄

Gambar 2.12 Pengaruh konsentrasi korosif terhadap laju korosi [6]

2.3.1.7 Pengaruh Pasangan Galvanik

Di kebanyakan pemanfaatan material, kontak antara material-material yang berbeda adalah sesuatu yang sulit untuk dihindarkan. Di dalam proses aliran fluida dan pemipaan, perbedaan material dan paduan sering terjadi kontak antara material tersebut. Sepotong seng

dicelupkan ke dalam larutan asam klorida dan disambungkan dengan logam mulia seperti platinum. Karena platinum tidak dapat bereaksi dalam medium tersebut, hal itu akan menyebabkan terjadinya evolusi ion hidrogen dipermukaan platinum tersebut. Selanjutnya, evolusi hidrogen lebih mudah terjadi pada permukaan platina dibandingkan dengan seng. Akibat dari pasangan galvanik pada contoh tersebut adalah hampir identik dengan penambahan oksidator pada larutan korosif. Dalam kasus tersebut logam akan kehilangan elektronnya dan karenanya tingkat pelarutan logam juga meningkat [6].



Gambar 2.13 Pasangan galvanik antara paltinum dan seng [6]

2.4 Bentuk-Bentuk Korosi

Akan lebih mudah untuk mengklasifikasikan korosi berdasarkan penampilan atau rupa logam yang terserang korosi. Masing-masing bentuk korosi dapat dikenali dengan hanya melakukan pengamatan secara visual. Pada kebanyakan kasus, pengamatan bentuk korosi hanya dengan mata telanjang sudah cukup. Tetapi kadang-kadang pengamatan dengan menggunakan perbesaran juga dibutuhkan. Informasi yang penting untuk solusi dari masalah korosi sering diperoleh melalui pengamatan yang cermat dari spesimen uji korosi [6].

Beberapa dari delapan bentuk korosi adalah bersifat unik. Delapan bentuk korosi tersebut adalah : *uniform or general attack*, *galvanic or two metal corrosion*, *crevice corrosion*, *pitting*, *intergranular corrosion*, *selective leaching or parting*, *erosion corrosion*, and *stress corrosion*. Bentuk-bentuk korosi tersebut mencakup hampir semua kegagalan korosi. *Hydrogen damage* adalah bukan bentuk korosi, akan tetapi sering terjadi akibat dari serangan korosi [6].

2.4.1 *Uniform Attack* (Korosi Merata)

Korosi merata adalah bentuk korosi yang pada umumnya sering terjadi. Hal ini biasanya ditandai dengan adanya reaksi kimia atau elektrokimia yang terjadi pada permukaan yang bereaksi. Logam menjadi tipis dan akhirnya terjadi kegagalan pada logam tersebut. Sebagai contoh, potongan baja atau seng dicelupkan pada asam sulfat encer, biasanya akan terlarut secara seragam pada seluruh permukaannya [6].

Contoh lain dari korosi merata adalah pada pelat baja atau profil, permukaannya bersih dan logamnya homogen, bila dibiarkan di udara biasa beberapa bulan maka akan terbentuk korosi merata pada seluruh permukaannya [7].



Gambar 2.14 Korosi merata pada logam [11]

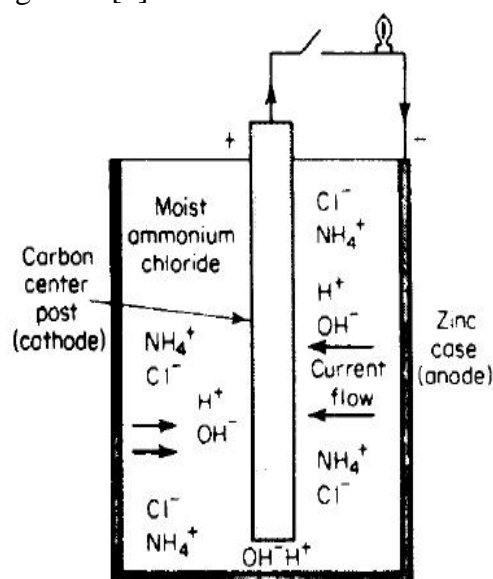
Korosi merata merupakan keadaan kerusakan yang sangat besar terhadap material. Namun demikian korosi ini kurang diperhatikan karena umur dari peralatan dapat

diperkirakan secara akurat dengan pengujian lain yang lebih sederhana. Korosi merata dapat dilakukan pencegahan dengan cara pelapisan, inhibitor dan proteksi katodik [7].

2.4.2 Galvanic Corrosion (Korosi Galvanik)

Perbedaan potensial biasanya terjadi diantara dua logam yang berbeda, ketika keduanya di celupkan ke dalam larutan korosif. Ketika logam tersebut berkontak, dengan adanya perbedaan potensial akan menghasilkan aliran elektron. Elektron mengalir dari logam yang kurang mulia (anodik) menuju ke metal yang lebih mulia (katodik). Akibatnya metal yang kurang mulia berubah menjadi ion-ion positif karena kehilangan elektron. Ion-ion positif metal bereaksi dengan ion-ion negatif yang berada di dalam elektrolit menjadi garam metal. Karena peristiwa tersebut permukaan anoda kehilangan metal. Korosi akan menyerang logam yang ketahanan-korosi nya lebih rendah dan serangan pada logam yang lebih tahan-korosi akan lebih sedikit. Logam yang terserang korosi akan menjadi anoda dan logam yang lebih tahan terhadap serangan korosi akan menjadi katoda. Biasanya logam yang katodik akan terserang sedikit bahkan tidak terjadi korosi ketika kedua logam tersebut disambungkan. Jenis korosi ini disebut korosi galvanik [6].

Contoh dari korosi galvanik dapat dilihat pada kasus batu baterai. Pada Gambar 2.15, elektroda karbon sebagai logam mulia atau yang tahan terhadap korosi (katoda) dan seng sebagai anoda yang terserang karat [6].



Gambar 2.15 Korosi galvanik pada batu baterai [6]

Bila besi kontak langsung dengan tembaga dimana tembaga lebih mulia, maka besi akan bersifat anodik dan akan mengorbankan diri sehingga akan terjadi korosi pada besi, sedangkan tembaganya tetap utuh [7].

2.4.3 Crevice Corrosion (Korosi Celah)

Korosi lokal sering terjadi di dalam celah-celah dan daerah yang tertutup pada permukaan logam yang terkena korosi. Jenis korosi ini biasanya disebabkan oleh lubang yang kecil, dan celah-celah di bawah kepala baut dan paku keling. Seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.16

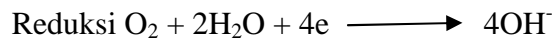
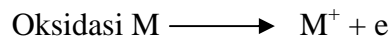


Gambar 2.16 *Crevice corrosion* pada baut [12]

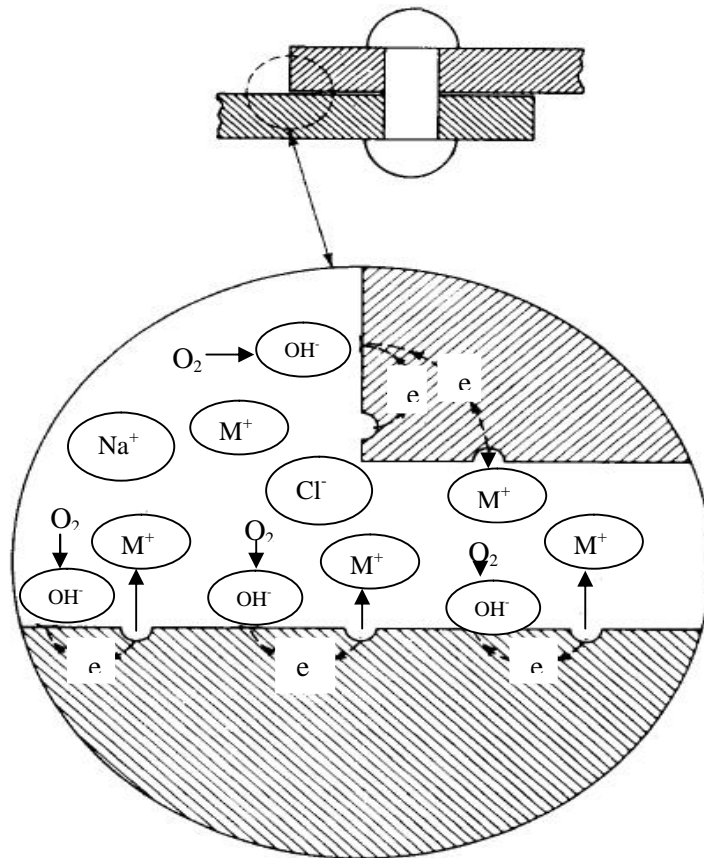
Karat celah sebenarnya adalah sel korosi yang diakibatkan oleh perbedaan konsentrasi zat asam. Akan halnya karat celah, proses pengkaratannya dapat dijelaskan sebagai berikut:

Karena celah sempit terisi dengan elektrolit (air yang pH-nya rendah) maka terjadilah suatu sel korosi dengan katoda-nya permukaan sebelah luar celah yang basah dengan air yang banyak mengandung zat asam daripada bagian dalam celah yang sedikit mengandung zat asam sehingga bersifat anodik. Akibatnya terjadi kehilangan metal pada bagian yang di dalam celah. Proses pengkaratan ini berlangsung cukup lama karena cairan elektrolit di dalam celah cenderung lama mengeringnya walaupun bagian luar celah telah lama mengering [9].

Untuk menggambarkan dasar pembentukan korosi celah, celupkan dua buah plat logam M yang dipaku dicelupkan di dalam air laut (pH 7) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.17. Reaksi tersebut mengakibatkan logam M menjadi terkikis dan reduksi oksigen menjadi ion hidroksida [6].

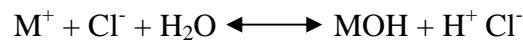


Awalnya reaksi ini terjadi merata di atas seluruh permukaan, termasuk bagian dalam celah. Setiap elektron yang dihasilkan selama pembentukan ion logam akan bereaksi dengan oksigen. Setelah waktu yang singkat, oksigen dalam celah habis karena konveksi dibatasi, sehingga reduksi oksigen berhenti di daerah celah. Hal ini, dengan sendirinya tidak menyebabkan perubahan yang berarti di dalam celah akibat korosi. Oleh karena itu laju korosi di dalam dan di luar celah tetap sama [6].

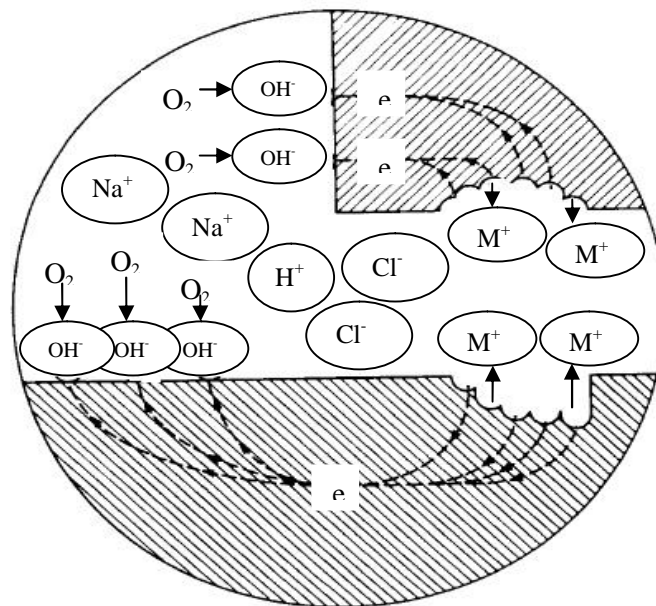


Gambar 2.17 Proses tahap awal korosi celah [6]

Secara tidak langsung penurunan oksigen memiliki pengaruh yang penting, yang menjadi lebih jelas dengan meningkatnya penyinaran. Setelah oksigen habis, tidak ada pengurangan oksigen lebih lanjut, meskipun larutnya logam M terus menerus terjadi seperti yang terlihat pada Gambar 2.17. Ini cenderung menghasilkan kelebihan muatan positif dalam larutan (M^+), yang tentu seimbang dengan migrasi ion klorida ke dalam celah. Kecuali untuk logam alkali (misalnya natrium dan kalium), logam garam, termasuk klorida dan sulfat [6].



Persamaan di atas menunjukkan bahwa di dalam larutan logam klorida terurai menjadi hidroksida yang tidak larut dan menjadi asam bebas. Untuk alasan yang belum diketahui, baik ion klorida maupun hidrogen dapat mempercepat tingkat pelarutan logam dan paduan. Ion-ion tersebut masuk ke dalam celah sebagai akibat dari migrasi dan hidrolisis, dan akibatnya laju pelarutan logam M akan meningkat, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.18 [6].



Gambar 2.18 Proses selanjutnya dari korosi celah [6]

2.4.4 Pitting Corrosion (Korosi Sumur)

Pitting corrosion adalah bentuk serangan korosi yang sangat lokal (menyerang pada daerah tertentu saja) yang mengakibatkan lubang dalam logam. Lubang ini mungkin memiliki diameter yang kecil atau besar, namun dalam banyak kasus lubang tersebut kecil relatif kecil.

Lubang terisolasi atau kadang-kadang terlihat seperti permukaan yang kasar. *Pits* umumnya dapat digambarkan sebagai rongga atau lubang dengan diameter permukaan kurang-lebih sama atau kurang dari kedalaman [6].

Pitting corrosion adalah salah satu bentuk korosi yang paling merusak dan berbahaya. Hal itu menyebabkan peralatan menjadi gagal karena dengan penurunan massa yang sedikit saja akibat adanya lubang, maka kegagalan dapat terjadi dengan mudah. Sering kali sulit untuk mendeteksi *pit* karena ukurannya yang kecil dan arena lubang-lubang tersebut tertutup oleh produk korosi. Seperti yang terlihat pada Gambar 2.19



Gambar 2.19 Korosi sumuran pada bak mandi [13]

Perhatikan lubang yang tampak menyolok serta kurangnya serangan korosi pada sebagian besar permukaan logam. Serangan meningkat dalam beberapa hari. Namun, ini adalah contoh ekstrim, karena pitting biasanya membutuhkan berbulan-bulan atau tahun untuk melubangi bagian logam [6].

Terjadinya korosi bentuk ini antara lain karena karena komposisi logam tidak homogen dan dapat menimbulkan korosi yang dalam pada beberapa tempat. Dapat juga karena ada kontak antara logam yang berlainan dan logam kurang mulia, maka pada daerah batas, timbul korosi berbentuk sumur [7].

2.4.5 *Intergranular Corosion* (Korosi antar Batas Butir)

Di daerah batas butir memiliki sifat yang lebih reaktif. Banyak-sedikitnya batas butir akan mempengaruhi kegunaan logam tersebut. Semakin sedikit batas butir pada suatu material maka akan menurunkan kekuatan material tersebut. Jika logam terkena karat, maka di daerah batas butir akan terkena serangan terlebih dahulu dibandingkan daerah yang jauh dari batas butir. Serangan yang terjadi pada daerah batas butir dan daerah yang berdekatan dengan batas butir hal ini biasa disebut *intergranular corrosion* [6].

Intergranular corrosion dapat terjadi karena adanya kotoran pada batas butir, penambahan pada salah satu unsur paduan, atau penurunan salah satu unsur di daerah batas butir. Sebagai contoh paduan besi dan alumunium, dimana kelarutan besi lambat maka akan terjadi serangan pada batas butir [6].

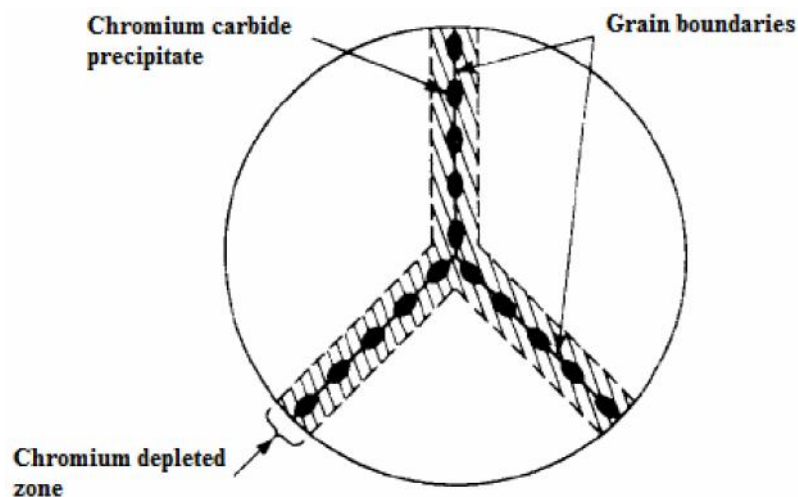
Beberapa kegagalan pada 18-8 baja karbon telah terjadi karena *intergranular corrosion*. Ini terjadi dalam lingkungan dimana paduan harus memiliki ketahanan korosi yang sangat baik. Ketika baja dipanaskan pada suhu kira-kira antara 950⁰F sampai 1450⁰F, baja tersebut akan peka atau rentan terhadap *intergranular corrosion*. Sebagai contoh untuk menghindari terjadinya *intergranular corrosion*, maka prosedur kepekaan di panaskan pada suhu 1200⁰F selama satu jam [6].

Kebanyakan teori tentang terjadinya *intergranular corrosion* didasarkan pada kehilangan atau penipisan kromium di daerah batas butir. Penambahan kromium pada baja akan meningkatkan ketahanan korosi diberbagai kondisi lingkungan. Umumnya penambahan tersebut berkisar 10% kromium untuk pembuatan baja karbon tahan karat. Jika kromium secara efektif diturunkan ketahanan terhadap korosi akan berkurang [6].

Di suhu antara 950⁰F-1250⁰F, endapan kromium karbida ($Cr_{23}C_6$) dan karbon akan hampir larut pada kandungan karbon sekitar 0.02% atau lebih tinggi. Kromuim dengan demikian akan hilang dari larutan padat dan hasilnya adalah logam akan kehilangan kromium di daerah yang berdekatan dengan batas butir. Kromium karbida di daerah batas butir tidak akan menyebabkan serangan korosi. Pengurangan kromium pada daerah sekitar batas butir akan menyebabkan serangan korosi, karena tidak mengandung ketahanan korosi yang cukup

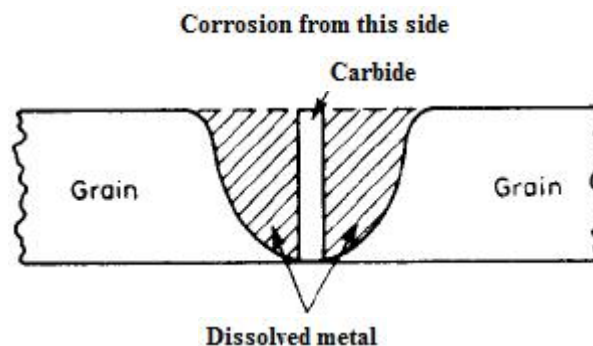
untuk melawan serangan di berbagai kondisi lingkungan. Umumnya 18-8 *stainless steel*, tipe 304 biasanya mengandung 0.06% - 0.08% karbon, sehingga akan kelebihan karbon yang akan bersenyawa dengan kromium untuk membentuk endapan karbida. Keadaan ini ditunjukkan pada Gambar 2.19. Karbon berdifusi cukup mudah menuju batas butir pada suhu sensitivitas, namun kromium jauh kurang bergerak. Permukaan yang ada pada batas butir akan berubah menjadi permukaan baru, yaitu disebut kromium karbida [6].

Ada beberapa bukti yang menunjukkan bahwa kandungan kromium pada batas butir dapat berkurang ke tingkat yang sangat rendah atau tidak ada sama sekali. Menganggap bahwa kandungan kromium dikurangi menjadi 2%.



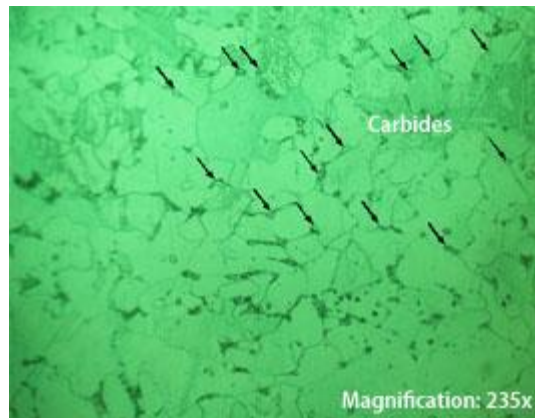
Gambar 2.20 Batas butir pada baja karbon tipe 304 [6]

Jika paduan dipotong menjadi lembaran tipis, di daerah batas butir akan ditunjukkan pada Gambar 2.21. Daerah berkarat akan muncul sebagai sebuah parit yang dalam dan sempit ketika diamati pada perbesaran rendah [6].



Gambar 2.21 Potongan melintang batas butir *stainless steel* tipe 304 [6]

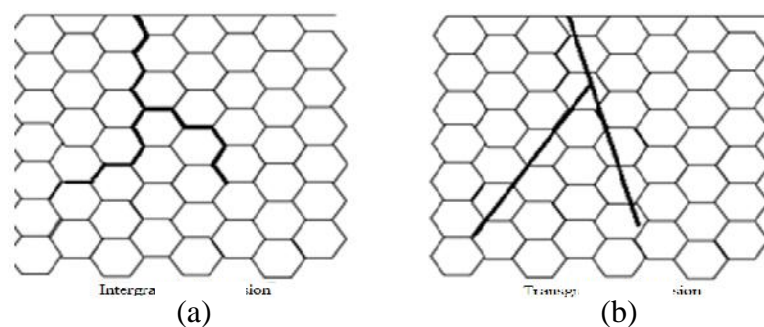
Endapan karbida kromium telah dijelaskan selama bertahun-tahun sebagai partikel karena mereka terlalu kecil untuk pemeriksaan dengan menggunakan mikroskop cahaya. Mahla dan Nielson dari Du Pont, menggunakan mikroskop elektron, menunjukkan bahwa bentuk karbida seperti sebuah film atau amplop di sekitar butir-butir dalam struktur *leaflike*. Seperti yang terlihat pada Gambar 2.22 [6].



Gambar 2.22 Endapan karbida [14]

Yang menunjukkan bahan sisa dari salah satu unsur paduan dilarutkan dalam asam klorida yang kuat. Ini menekankan bahwa karbida sendiri tidak diserang, akan tetapi kromium yang berdekatan dengan batas butir akan terlarut. Pada kenyataannya, larutan asam cepat menimbulkan korosi pada semua jenis paduan 18-8 terlepas dari perlakuan panas [6].

Korosi antar batas butir (*intergranular corrosion*) terjadinya hanya pada batas butir biasanya akibat serangan elektrolit, karena tegangan pada kristal adalah paling tinggi. Pengendaliannya adalah menghindari terbentuknya karbida pada batas butir.. Pada Korosi transkristalin (*transgranular corrosion*), terjadinya korosi adalah melewati kristal. Perbedaan korosi antar batas butir dengan korosi transkristalin ditunjukkan pada gambar 2.23 [7].



Gambar 2.23 (a) *Intergranular corrosion* dan (b) *transgranular corrosion* [3]

2.4.6 Selective Leaching

Selective leaching (pelarutan selektif) adalah pemindahan salah satu unsur dari sebuah paduan yang padat akibat proses korosi. Contoh yang paling umum adalah pelarutan selektif dalam paduan seng kuningan (*dezincification*). Proses yang sama terjadi dalam sistem paduan lain dimana aluminium, besi, kobalt, kromium dan elemen lainnya yang akan terlarut. Pelarutan selektif adalah istilah umum yang menggambarkan proses-proses dan penggunaan istilah tersebut tidak mencakup pada istilah *dealuminumification*, *decobaltification* dan lain-lain. *Parting* (*dealloying*) adalah istilah metalurgi yang kadang-kadang digunakan, akan tetapi istilah *selective leaching* lebih disukai [6].

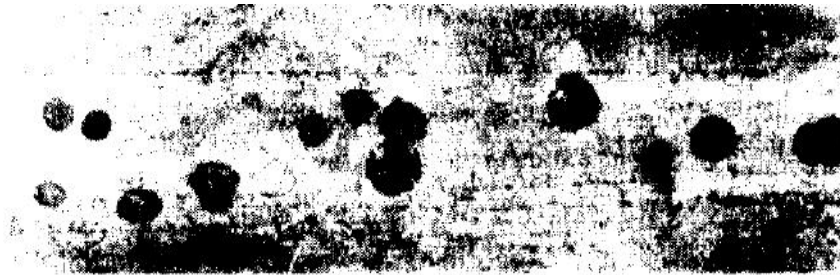
Zat komponen yang larut adalah selalu bersifat anodik terhadap komponen yang lain. Walaupun secara visual tampak perubahan warna pada permukaan paduan namun tidak tampak adanya kehilangan materi berupa takik, perubahan dimensi, retak atau alur. Bentuk permukaan tampaknya tetap tidak berubah tingkat kehalusan/kekasarannya. Namun sebenarnya berat bagian yang terkena karat ini menjadi berkurang, berpori-pori dan yang terpenting adalah kehilangan sifat mekanisnya yakni menjadi getas dan memiliki kekuatan tarik yang sangat yang rendah [9].

Kuningan umumnya terdiri dari sekitar 30% seng dan 70% tembaga. *Dezincification* mudah diamati dengan mata telanjang karena perubahan mencolok dari warna kekuningan (kuningan) menjadi warna merah tembaga. Ada dua jenis bentuk *dezincification*, dan keduanya mudah dikenali. Pertama adalah *uniform* (merata) atau *layer-type* dan yang kedua adalah *localized* (setempat) atau *plug-type*. Gambar 2.24 adalah contoh *uniform attack*. Lapisan bagian dalam adalah bagian yang terlarut dan bagian luar adalah bagian yang tidak terserang [6].



Gambar 2.24 *Uniform dezincification* [3]

Gambar 2.25 adalah contoh yang tepat untuk kasus *plug-type dezincification*. Daerah yang gelap pada pipa adalah daerah yang terserang. Sementara bagian yang lainnya tidak terserang karat. Serangan dapat terjadi pada permukaan setempat dan berkembang makin ke dalam bukan mendatar. Hal inilah yang membedakan antara *plug-type* dan *uniform type* [6].



Gambar 2.25 *Plug-type dezincification*

Dealloying dari kuningan ini biasanya terjadi di dalam proses yang menggunakan air lunak (air yang sedikit akan mineral) terutama apabila kandungan karbondioksida-nya tinggi. Faktor lain yang menaikkan tingkat kepekaan kuningan terhadap serangan pelarutan selektif adalah suhu tinggi, kandungan klorida dalam air yang tinggi, kecepatan air yang rendah, celah-celah sempit dan endapan seperti misalnya pasir pada permukaan metal [6].

2.4.7 Erosion Corrosion (korosi Erosi)

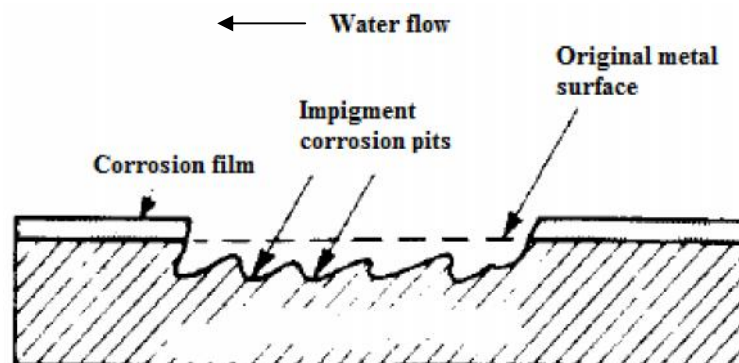
Korosi erosi adalah percepatan atau peningkatan tingkat kerusakan atau serangan pada logam karena gerakan relatif antara cairan korosif dan permukaan logam. Umumnya gerakan ini cukup cepat, dan berkaitan dengan abrasi. Logam yang berada di permukaan akan berubah menjadi ion terlarut atau menjadi bentuk produk korosi yang padat. Kadang-kadang pengaruh dari lingkungan dapat mengurangi laju korosi, khususnya ketika serangan lokal terjadi dalam kondisi tergenang, tapi ini tidak bisa disebut *erosion corrosion* karena kerusakan tidak bertambah [6].

Bentuk fisik dari korosi erosi ditandai dalam penampilan berupa alur, parit, gelombang, lubang bulat, lembah-lembah, dan biasanya menunjukkan pola arah. Gambar 2.26 menunjukkan penampilan alur dari kegagalan korosi erosi [6].



Gambar 2.26 Korosi erosi pada pipa air laut [15]

Gambar 2.27 adalah sketsa yang mempresentasikan korosi erosi pada tabung alat *heat-exchanger*. Di berbagai kasus korosi erosi terjadi dalam waktu yang relatif singkat, dan serangannya tidak terduga karena evaluasi uji korosi terjadi dibawah kondisi statis atau karena efek erosi tidak dipertimbangkan dalam evaluasi uji korosi [6].



Gambar 2.27 Sketsa korosi erosi [6]

Kebanyakan logam dan paduan adalah rentan terhadap serangan korosi erosi. Korosi erosi terjadi ketika permukaan logam rusak atau usang karena diserang dengan kecepatan yang tinggi. Logam yang lunak dan mudah rusak seperti tembaga dan timah adalah cukup rentan terhadap korosi erosi [6].

Banyak jenis media korosi dapat menyebabkan korosi erosi. Misalnya gas, larutan, sistem organik dan logam cair. Sebagai contoh, gas panas dapat mengoksidasi logam dan

paduan ketika bergerak dengan kecepatan yang tinggi. Dari sudut pandang korosi erosi, padatan dalam suatu cairan (lumpur) adalah sangat merusak [6].

Semua jenis peralatan yang terkena fluida yang bergerak akan rentan terhadap korosi erosi. Beberapa diantaranya sistem perpipaan terutama bagian tikungan pipa, alat pengukur aliran air seperti *orifice*, system pipa-pipa pada alat *heat-exchanger* seperti pada *heaters* dan *kondensator* [6].

2.4.8 Stress Corrosion (Korosi Tegangan)

Gaya-gaya mekanis seperti tarikan atau kompresi berpengaruh sangat kecil pada proses pengkaratan pada bagian metal yang sama jika ditinjau dari laju pengkaratan dalam mils per tahun. Namun demikian apabila itu merupakan kombinasi antara *tensile stress* dan lingkungan yang korosif, maka kondisi ini merupakan salah satu dari penyebab utama kegagalan material. Kegagalan ini berupa retakan yang lazim disebut korosi tegangan [9].

Sifat retak jenis ini sangat spontan (tiba-tiba terjadinya). Bila logam telah dibentuk dingin (diregang, ditebuk) maka walaupun tidak sampai patahan atau retak, tetapi butiran logamnya berubah bentuk hingga timbul tegangan dalam. Butiran logam yang tegang ini mudah sekali bereaksi dengan lingkungannya, hingga suatu saat benda itu akan retak atau pecah dengan sendirinya [7].

Jenis serangan karat ini terjadi sangat cepat, dalam ukuran menit, yakni jika semua persyaratan untuk terjadinya karat regangan (tegangan) ini telah terpenuhi pada saat tertentu yaitu adanya regangan internal dan terciptanya kondisi korosif yang berhubungan dengan konsentrasi zat karat (*corrodent*) dan suhu lingkungan [9].

Karat dapat terbentuk di celah-celah sempit. Volume produk karat tersebut dapat jauh lebih besar dari metal asalnya yang dikonsumsi, akibatnya terjadi tekanan yang cukup besar di dalam celah tersebut sehingga menimbulkan korosi tegangan. Karat tegangan pada awal terjadinya berukuran mikroskopis (sangat kecil). Dengan menjalarnya retak ke dalam material, maka kekuatan penampang menjadi berkurang ketingkat sedemikian rendah sehingga struktur material tersebut gagal. Gambar 2.28 adalah contoh dari karat tegangan [9].



Gambar 2.28 Korosi retak pada pipa [4]

2.5 Korosi Atmosfer

Jenis karat ini terjadi akibat proses elektrokimia antara dua bagian benda padat khususnya metal besi yang berbeda potensial dan langsung berhubungan dengan udara terbuka. Atmosfer di Indonesia termasuk daerah tropis yang lembab, sehingga merupakan daerah yang sangat korosif bila dibandingkan dengan belahan bumi kita di bagian utara [6].

Adapun mekanisme terjadinya karat ini adalah fakta menunjukkan hampir tidak ada benda, khususnya metal besi yang bebas dari kotoran di dalam materialnya yang lazim disebut *impurities*, yang berupa oksida dari metal besi tersebut akibat bereaksi dengan zat asam di udara, perbedaan struktur molekuler dari material itu sendiri, serta perbedaan tegangan di dalam bagian-bagian metal besi tersebut [9].

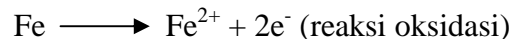
Secara alami hal-hal tersebut menimbulkan perbedaan potensial antara bagian-bagian, perbedaan potensial ini menyebabkan sebagian dari metal bersifat katodis, yakni bagian metal besi yang murni. Jika keadaan udara dingin dan basah, maka akan terbentuk bintik-bintik embun di permukaan metal besi yang dingin. Juga apabila jatuh hujan, maka permukaan metal menjadi basah. Di dalam udara banyak sekali terdapat sampah, debu sebagai pencemar

yang kadang-kadang menimbulkan larutan yang sangat asam jika bercampur dengan partikel-partikel air embun [9].

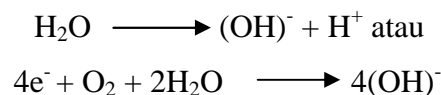
Larutan yang pH-nya sangat rendah inilah yang berfungsi sebagai bahan penghantar (*electrolyte*) yang sangat baik, sehingga terjadilah sel karat di dalam titik embun yang menempel pada permukaan yang memiliki perbedaan beda potensial tersebut (lihat Gambar 2.29)

Berikut adalah tahapan-tahapan terbentuknya sel karat:

- a) Elektron mengalir dari daerah anodik ke katodik, meninggalkan ion-ion positif yang tidak stabil. Hal ini dinyatakan dalam persamaan:



- b) Di dalam air banyak terdapat ion hidroksil yang bermuatan negatif. Ion hidroksil berasal dari



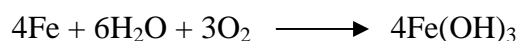
- c) Di daerah katodik terjadi reaksi sebagai berikut



- d) Di dalam air terjadi reaksi antara ion besi yang sangat tidak stabil dengan ion hidroksil yang bermuatan negatif menjadi garam fero hidroksida yang tidak larut.



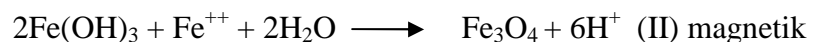
atau



dan



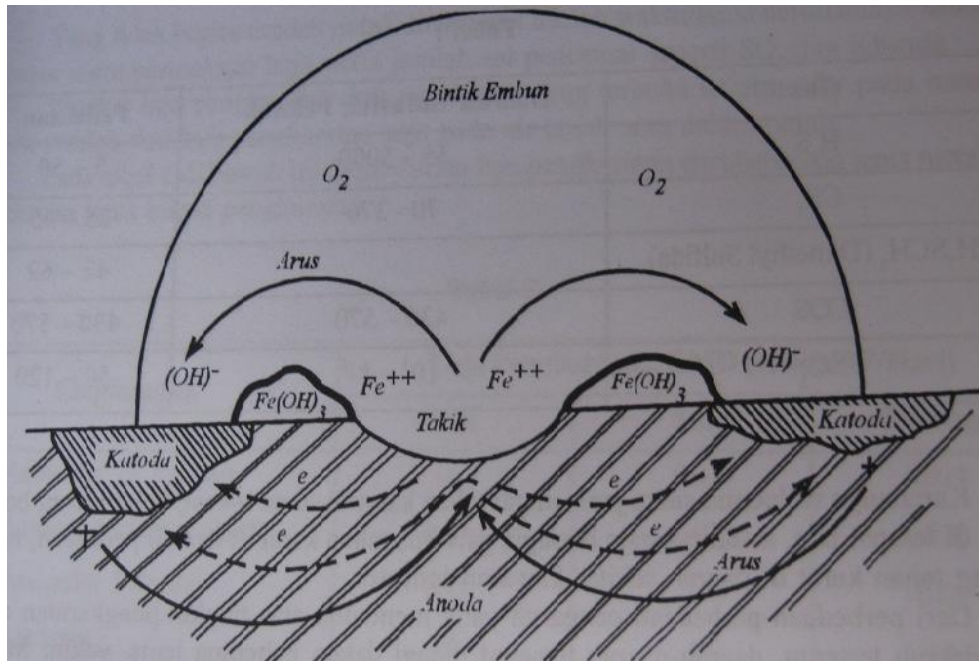
Selanjutnya



dan



Ketiga jenis produk reaksi kimia ini merupakan produk karat yang terbentuk dari korosi atmosfer tersebut [9].



Gambar 2.29 Proses terbentuknya karat pada titik embun [9]

Sewaktu bintik-bintik embun atau air hujan mengering kena panas matahari, proses pengkaratan terhenti dan akan berlanjut lagi manakala permukaan yang berkarat tadi menjadi basah kembali oleh hujan atau embun. Proses ini akan terjadi melalui mekanisme tersebut di atas secara berulang-ulang hingga takik karat bertambah dalam dan produk karat menutupinya [9].

Zat pencemar bermacam-macam, yang paling dominan bergantung pada lokasi di tempat terjadinya pengkaratan, misalnya di tepi pantai zat pencemar yang paling dominan adalah NaCl yang berasal dari partikel air laut, di sekitar kawasan industri zat SO_2 , H_2S , NH_3 dan NO_2 . Di daerah pedesaan yang paling dominan adalah *Carbonyl Sulfida* COS [9].

Walaupun suatu jenis metal tahan karat di suatu lokasi, belum tentu bersifat sama di tempat lain, misalnya baja berlapis galvanis tahan karat si daerah pedesaan, namun kurang tahan karat di daerah industri. Dari perbedaan-perbedaan pengaruh yang mencolok atas tingkat pengkaratan di daerah-daerah tertentu, maka daerah-daerah tersebut dibagi dalam beberapa jenis yakni: *Marine*, *Industrial*, *Tropical*, *Arctic*, *Urban* (pelosok), *Rural* (pedesaan) [9].

2.5.1 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Korosi atmosfer

2.5.1.1 Jumlah Zat Pencemar di Udara (Debu dan Gas)

Rata-rata kandungan debu dari udara kota-kota besar sebesar 2 mg/m^3 dan kandungan tersebut menjadi lebih pekat di kawasan industri sebesar 1000 mg/m^3 atau bahkan lebih. Debu tersebut terdiri antara lain butir-butir arang, paduan arang (*Carbon Compound*), oksida metal, H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dan NaCl [9].

Biasanya di udara terdapat sedikit kandungan CO_2 . Gas ini tidak menyebabkan karat, justru mengurangi pengkaratan. Gas hidrogen sulfida yang terkandung di dalam udara yang tercemar dapat menyebabkan karat tarnish pada perak atau tembaga. Film *tarnish* terdiri dari Ag_2S pada perak dan campuran $\text{Cu}_2\text{S} + \text{CuS} + \text{Cu}_2\text{O}$ pada logam tembaga [9].

Gas yang paling merusak pada udara di kawasan industri adalah Sulfur Dioksida (SO_2) yang berasal dari hasil pembakaran batubara, minyak bakar atau bensin. Asam sulfat ini sangat merusak sekali hampir pada keseluruhan material bangunan dan prasarana umum lainnya, bahkan apabila terbawa hujan dapat menyebabkan hujan asam yang dapat membunuh tanaman dan hewan ternak pemakan tumbuh-tumbuhan yang telah tercemar [9].

2.5.1.2 Suhu dan Kelembaban Kritis

Di daerah yang udaranya bersih dari pencemaran, dengan suhu yang tetap, apabila tingkat kelembaban relatifnya dibawah 100% maka tidak akan terjadi pengkaratan yang berarti pada bahan baja murni. Karena kelembaban relatif biasanya berfluktuasi sesuai dengan berfluktuasinya suhu dan karena sampah/kotoran di udara maupun di dalam baja bersifat higroskopis maka untuk mencegah terjadinya kondensasi di permukaan baja, kelembaban relatif harus diperkecil hingga jauh dibawah 100% [9].

Tingkat kelembaban dimana dibawah harganya tingkat pengkaratan tidak berarti disebut Kelembaban Relatif Kritis (KRK). KRK untuk baja, tembaga, nikel dan seng berkisar 50 hingga 70%. Di daerah yang sangat berat polusi udaranya, kelembaban relatif kritis tidak ada lagi, karena kelembaban berapapun akan menimbulkan karat atmosfer. Faktor yang sangat menentukan kepekaan suatu metal baja terhadap serangan karat atmosfer di dalam suatu lingkungan khusus adalah persentase waktu dimana angka kelembaban relatif kritis dilampaui. Waktu ini disebut 'Waktu Kebasahan' (*time of wetness*). Hal ini dapat ditentukan

dengan menghitung tegangan antara metal yang berkarat dengan elektroda platina. Khusus di daerah tropis dimana tingkat kelembaban relatifnya cukup tinggi, bahaya atmosfer cukup besar, apalagi di daerah tepi pantai dan di kawasan industri [9].