

PENGARUH NITRIDISASI TERHADAP KETAHANAN KOROSI SUHU TINGGI BAHAN SS312A

Wagiyo H.¹, Sulistioso G. S.¹ dan Siti Muflihah²

¹Puslitbang Iptek Bahan (P3IB) - BATAN
Kawasan Puspipstek, Serpong, Tangerang 15314

²Jurusan Fisika, FMIPA - IPB
Jl. Raya Pajajaran, Bogor

ABSTRAK

PENGARUH NITRIDISASI TERHADAP KETAHANAN KOROSI SUHU TINGGI BAHAN SS312A. Telah dilakukan nitridisasi dan uji korosi suhu tinggi (oksidasi) pada bahan *stainless steels*. Nitridisasi dilakukan dengan menggunakan tungku yang dialiri gas N₂ dan NH₃ pada suhu 550 °C, selama 2 jam, 3 jam, 4 jam 5 jam dan 6 jam. Kemudian masing-masing sampel dioksidasi dengan menggunakan alat TGA/MSB pada suhu 850°C selama 50 jam. Setelah dioksidasi sampel dikarakterisasi struktur kristal menggunakan alat XRD dan strukturmikro menggunakan alat SEM. Dari hasil oksidasi diperoleh sampel yang laju oksidasinya paling kecil atau ketahanan korosinya tinggi adalah yang dinitridisasi selama 5 jam dan dengan penghambat korosi yang dominan adalah oksida krom dan nitrida krom dengan strukturmikro yang berpori kecil merata.

Kata kunci : Baja 312A, nitridisasi, korosi

ABSTRACT

THE EFFECT OF NITRIDATION TO HIGH TEMPERATURE RESISTANCE OF SS312A MATERIAL. Nitridation and high temperature (oxidation) corrosion characterization of stainless steel material have been done. Nitridation was carried out using a furnace with N₂ and NH₃ gas flow at 550°C for 2, 3, 4, 5 and 6 hours. Each of samples was then oxidized using TGA/MSB at 850°C for 50 hours. Subsequent characterization of the samples for their crystal structure using XRD and microstructure using SEM were then carried out. The result from oxidation shows that the sample, after nitridized for 5 hours has the lowest oxidation rate, or highest corrosion resistance. The dominant corrosion barrier was chrome oxide and chrome nitrides showing homogeneous micro porosity on microstructure.

Key words : Stainless Steel 312A, nitridation, corrosion

PENDAHULUAN

Korosi material logam banyak ditemui dalam kehidupan, seperti pada kendaraan bermotor, jembatan, peralatan rumah tangga sampai kabel-kabel di bawah laut. Korosi tidak dapat dihindari tetapi dapat dikurangi seminimal mungkin bila ahli desain teknik memahami dasar korosi dan mengetahui cara penanggulangannya. Oleh karena itu merupakan hal yang menarik untuk diteliti karena dampak yang ditimbulkan dapat menjadi beban bagi peradaban manusia dan dapat memboroskan sumber daya alam [1].

Bahan *stainless steels* merupakan bahan yang paling sering dipakai pada industri-industri kimia, kilang-kilang minyak maupun pembangkit tenaga listrik seperti PLTU, PLTG dan PLTN, peralatan rumah tangga dan otomotif. Bahan tersebut sudah dikenal masyarakat, karena mempunyai ketahanan korosi yang baik dalam kondisi lingkungan tertentu, namun untuk media dan suhu tinggi ketahanan korosinya mulai berkurang. Hal ini di karenakan *stainless steels* mulai terbentuk krom karbida yang menyebabkan defisiensi krom di dekat

batas butir sehingga oksida krom yang berfungsi sebagai lapisindung jumlahnya mulai berkurang. Oleh karena itu diperlukan penelitian untuk meningkatkan ketahanan korosinya terutama pada suhu tinggi.

Salah satu upaya untuk lebih meningkatkan ketahanan korosinya pada suhu tinggi dilakukan nitridisasi. Untuk waktu nitridisasi yang lama bahan *stainless steels* kurang menguntungkan, karena terjadinya karbida krom yang menyebabkan defisiensi krom, pada umumnya nitridisasi pada baja paduan rendah waktunya dari 10 jam sampai dengan 130 jam [2].

Untuk mengetahui ketahanan korosinya pada suhu tinggi, sampel diuji dengan alat TGA/MSB, alat ini mempunyai kelebihan bila dibandingkan dengan alat TGA pada umumnya, alat TGA yang sering dipakai letak sampel dan timbangan dalam satu ruang, sehingga saat uji korosi untuk waktu yang lama memungkinkan timbangannya juga ikut terkorosi. Sedang pada alat TGA/MSB, letak sampel dan timbangannya terpisah,

sampel digantungkan pada seutas tali kawat, yang terhubung dengan magnet permanen tersuspensi yang mengambang karena pengaruh medan elektromagnet, dengan demikian media sekorosif apapun tidak berpengaruh pada hasil timbangannya.

TEORI

Nitridisasi adalah proses masuk/berdifusinya atom N pada *alpha* Fe sehingga terbentuk nitrida. Nitridisasi bisa dilakukan dengan menggunakan gas N₂, ammonia cair atau gas, bisa juga gas N₂ dicampur dengan ammonia. Pembentukan lapisan nitrida terjadi pada suhu antara 500 °C sampai dengan 600 °C. Molekul nitrogen terbentuk dari disosiasi ammonia, menjadi tiga bagian H₂ dan satu bagian N₂. Molekul nitrogen ini dapat menjadi nitridan yang baik bila suhunya tinggi, karena energi geraknya juga tinggi.

Suatu susunan atom logam yang berbentuk kristal bila ditambahkan atom asing lain yang berbeda ukurannya dapat menimbulkan distorsi baru disamping distorsi yang telah ada. Penambahan atom asing ini dapat dilakukan dengan memanaskan logam yang akan menyebabkan atom-atom logam bervibrasi sehingga mudah dimasuki atom asing atau atom asing tersebut diberi tenaga dengan medan listrik yang disisipkan pada susunan atom logam. Atom asing dengan ukuran lebih besar 15 % masih dapat menyisip pada susunan atom logam lainnya, bila susunan atom logam dipanasi atau atom asing dipercepat dengan medan listrik. Distorsi tersebut akan mempersulit pergerakan dislokasi, sehingga diperlukan gaya yang lebih besar untuk menggerakkan atom dalam kristal. Karena dislokasi sulit bergerak, sehingga bahan akan meningkat kekuatan dan

$$x = 2\sqrt{Dt}$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

kekerasannya. Kedalaman difusi atom N dalam Fe dapat dihitung menggunakan rumus[3] :

dimana :

- x = Kedalaman atom N berdifusi (m)
- D = Koefisien difusi sebagai fungsi suhu
- D₀ = Koefisien difusi mula-mula (m²/s)
- Q = Energi aktivasi atom berdifusi (kJ/mol)
- R = Tetapan gas universal(8,314 J/mol.K)
- T = Suhu (K)
- t = Lamanya proses (s)

Di dalam hampir semua benda padat terjadi korosi, perbedaannya adalah material tertentu dapat lebih tahan terhadap korosi, sementara yang lain tidak. Kecepatan terjadinya korosi juga sangat tergantung dari media korosi, suhu, lingkungan misalnya kelembaban kritis, jumlah zat pencemar di udara, arah dan kecepatan angin, radiasi matahari dan jumlah curah hujan. Masing-masing

material memiliki kelebihan dan kelemahan terhadap jenis-jenis korosi tertentu. Cara yang terbaik untuk mengurangi/mencegah terjadinya korosi adalah dengan menciptakan keadaan yang dapat menetralkan terjadinya proses korosi, misalnya dengan menggunakan bahan pelapis permukaan yang anti terhadap salah satu jenis korosi atau menggunakan bahan yang tahan terhadap jenis korosi tertentu.

Penentuan kondisi produk korosi yang terbentuk seperti pada oksidasi paduan dengan memplot reaksi energi bebas standar ΔG₀ (kJ/mol) yang merupakan fungsi dari suhu biasanya dikenal dengan diagram *Ellingham*, dapat ditunjukkan stabilitas relatif logam dan produk oksidasinya [4].

Oksida yang memiliki energi bebas lebih rendah dari bentuk kestabilan termodinamikya memiliki kestabilan termodinamik yang lebih tinggi. Letak garis yang lebih rendah menunjukkan oksida yang lebih stabil [6]. Kestabilan termodinamik dari oksida yang berbeda bisa dilihat dengan diagram *Ellingham* pada Gambar 1.

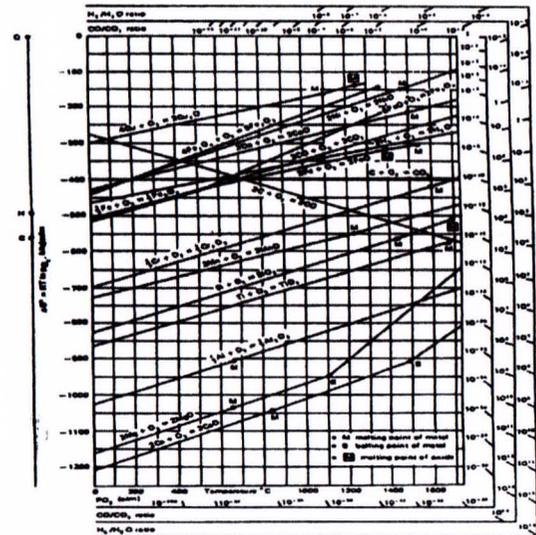


Figure 3.1 The Ellingham diagram for metallurgically important systems

Gambar 1. Diagram *Ellingham* untuk energi bebas terhadap suhu logam oksida [4,5].

Tenaga pendorong untuk reaksi kimia dalam bentuk oksida logam adalah energi bebas *Gibbs* sebagai berikut [5].

$$\Delta G = \Delta G_0 + RT \ln K$$

$$\Delta G = 0, \text{ kesetimbangan termodinamik}$$

$$\Delta G_0 = -RT \ln K$$

dimana :

ΔG = Energi bebas *Gibbs*

ΔG₀ = Energi bebas *Gibbs* standar; koefisien difusi mula-mula (m²/s)

R = Konstanta gas

T = Suhu (K)

K = Konst. keseimbangan disosiasi tekanan oksida

Nilai didapat dari diagram dengan membuat garis lurus dari titik O melalui garis energi bebas pada suhu yang diinginkan memotong skala pada sisi kanan bertanda pO_2 .

METODE PERCOBAAN

Preparasi Sampel

Sampel yang digunakan adalah *Stainless Steel* dengan tipe SS 312A berbentuk silinder dengan diameter 5 cm dan tebal 0,35 cm yang dipotong-potong, menjadi bentuk balok dengan ukuran panjang 5 mm, lebar 3 mm dan tinggi 6 mm. Semua sampel dipoles dengan mesin poles dari grit 80, 100, 240, 400, 600, 800, 1000, 1200, dan 1500 untuk dinitridisasi. Sedang komposisi sampel SS312A seperti ditunjukkan Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi kimia sampel

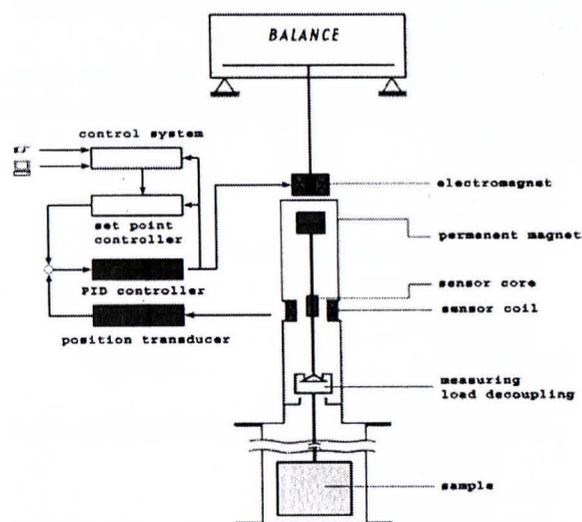
Komposisi SS 312A (%)	C	S mak	Pmak	Si	Mn	Ni	Cr	Fe
	0,18	0,03	0,04	0,75	2	8-11	18-20	sisanya

Proses Nitridisasi

Proses nitridisasi dilakukan dengan cara mengalirkan gas N_2 kedalam elemeyer yang berisi NH_3 cair, campuran antara gas N_2 dan uap NH_3 kemudian dialirkan kedalam tungku yang berisi sampel yang akan dinitridisasi. Suhu tungku diset pada $550\text{ }^\circ\text{C}$, dengan variasi lamanya nitridisasi dua, tiga, empat, lima dan enam jam dan untuk menambah tekanan gas selama proses nitridisasi dilakukan dengan mencelupkan ujung keluaran selang ke dalam air.

Pengujian Korosi

Pengujian korosi dilakukan dengan menggunakan peralatan analisis termal gravimetri *Magnetic Suspension Balance (TGA/MSB)* merk



Gambar 2. Skema alat TGA/MSB (*Magnetic Suspension Balance*) [7].

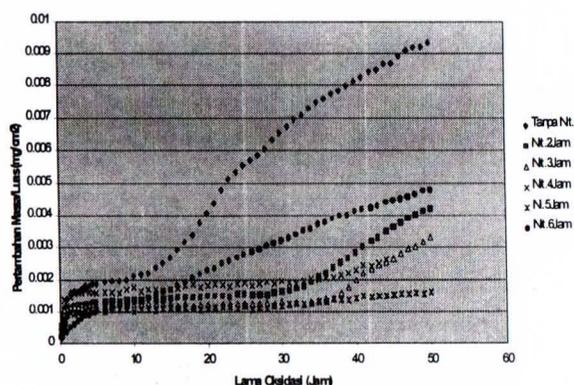
Rubotherm Präzisionsmesstechnik GMBH. Sampel dan cawan secara bebas disuspensi (digantung) tanpa kontak dengan timbangan. Berat sampel dan perubahan berat akibat oksidasi, dibaca oleh alat tersebut dengan resolusi sebesar $10\text{ }\mu\text{g}$.

Oleh karena itu, massanya berubah terhadap waktu dapat diukur pada berbagai jenis kondisi seperti pada suhu tinggi, tekanan tinggi, gas yang korosif. Berat sampel maksimal pada timbangan ini adalah 25 g, suhu maksimalnya $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Pengujian ketahanan korosi dengan MSB ini dilakukan selama ± 50 jam dengan suhu tinggi sekitar kurang lebih $850\text{ }^\circ\text{C}$. Sampel yang telah dinitridisasi dan diuji korosi selanjutnya dikarakterisasi struktur kristal dengan XRD dan strukturmikro menggunakan SEM.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil oksidasi pada suhu tetap $850\text{ }^\circ\text{C}$, selama 50 jam menggunakan alat TGA/MSB seperti ditunjukkan pada Gambar 3 (data dapat dilihat pada Tabel 1). Dari Gambar 3 terlihat bahwa sampel yang telah dinitridisasi mempunyai ketahanan korosi yang lebih baik (laju oksidasinya lebih rendah) dari yang tidak dinitridisasi. Setelah dioksidasi 50 jam ketahanan korosi *Stainless steel* yang paling baik adalah hasil nitridisasi berturut-turut 5 jam, 4 jam, 3 jam, 2 jam dan 6 jam. Untuk yang nitridisasi 2 jam dari awal kecepatan oksidasi lebih tinggi dari yang nitridisasi 3 jam, 4 jam maupun 5 jam dan setelah 32 jam kecepatan oksidasinya semakin cepat masih lebih kecil dari yang 6 jam, hal ini disebabkan karena untuk nitridisasi 2 jam jumlah atom nitrogen yang larut padat interstisi pada α Fe jumlahnya masih sedikit, sehingga kurang bisa menahan oksidasi.

OKSIDASI SS312A PADA $850\text{ }^\circ\text{C}$ HASIL NITRIDISASI $550\text{ }^\circ\text{C}$

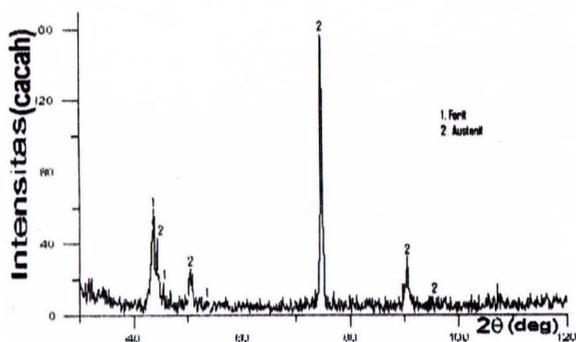


Gambar 3. Kurva hubungan antara pertambahan berat persatuan luas terhadap waktu.

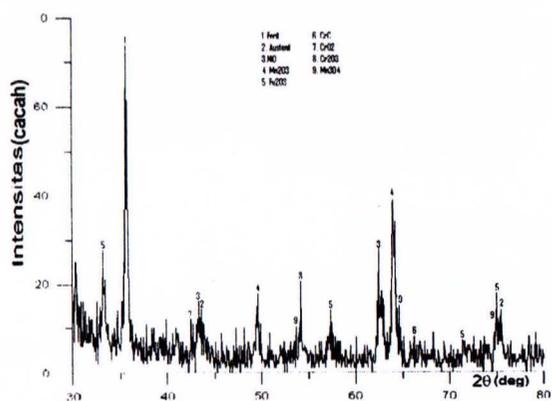
Setelah 32 jam kecepatan oksidasi semakin tinggi, karena atom N yang larut padat jumlahnya sedikit dan selama oksidasi terbentuk Fe_2N , maka tidak ada lagi atom N yang larut padat sehingga tidak ada penghambat oksidasi lagi, kecuali krom oksida. Gejala ini juga dialami pada yang nitridisasi 3 jam, hanya waktu

dan kecepatan oksidasinya saja yang berbeda. Sedang untuk nitridasi 6 jam jumlah atom N yang larut padat pada alpha Fe cukup banyak, sehingga sewaktu oksidasi selain terbentuk Fe_2N , terbentuk juga nitrida krom dan karbida krom dengan demikian terjadi kekurangan krom di daerah batas butir, sehingga oksida krom yang berfungsi sebagai lapis lindung jumlahnya berkurang, maka terjadi kecepatan oksidasi yang lebih tinggi dari yang dinitridisasi lainnya [6].

Sampel *Stainless steel 312A as received* dan sampel yang telah dioksidasi dilakukan pengujian dengan XRD, dari hasil pengujian dengan XRD diperoleh pola difraksi seperti ditunjukkan Gambar 4 dan Gambar 5. Sedang untuk yang dinitridisasi 5 jam dan 6 jam dan dioksidasi selama 50 jam pada suhu 850 °C, seperti ditunjukkan Gambar 4 dan Gambar 5. Dari Gambar 4 terlihat pola difraksi dari sampel *as received* terlihat puncak-puncak dari fasa austenit (I/I_1) dan ferit meskipun ferit dengan komposisi austenit(I/I_1) adalah 100% dan ferit(I/I_1) adalah 35% ini dapat dikategorikan sebagai fase *duplex*.



Gambar 4. Pola difraksi SS 312A *as received*.

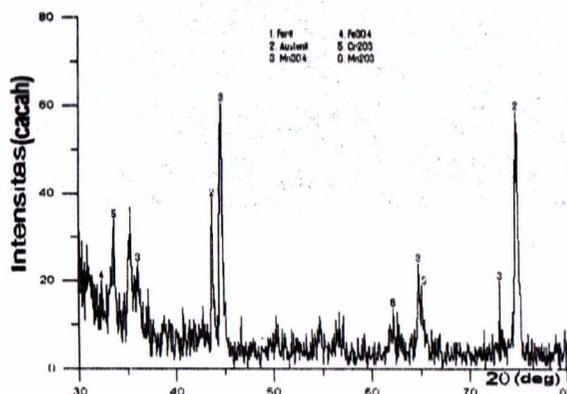


Gambar 5. Pola difraksi SS 312A tanpa nitridasi, oksidasi 50 jam pada 850 °C.

Sedang Gambar 5 adalah pola difraksi dari sampel yang tanpa dinitridisasi hanya dioksidasi selama 50 jam pada suhu 850 °C yang dialiri udara. Dari Gambar 5 terlihat puncak-puncak(I/I_1) dari Ferit (100), Mn_2O_3 (71), NiO (36), Cr_2O_3 (26), Fe_2O_3 (24), Mn_3O_4 (17), Austenit (17),

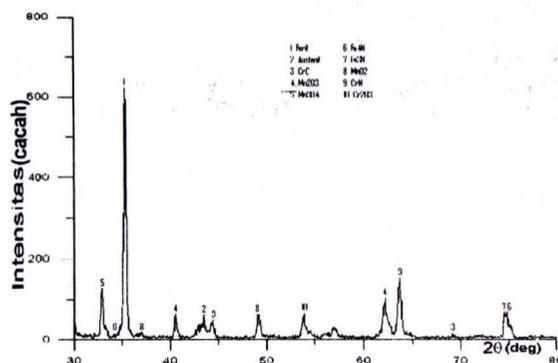
CrO_2 (14), CrC (10). Dari hasil TGA/MSB oksidasi tanpa nitridisasi adalah yang paling tinggi laju oksidasinya, fasa oksida krom meskipun sudah terbentuk yang berfungsi sebagai lapis lindung akan tetapi jumlahnya relatif masih lebih kecil dari pada dari oksida mangan dan nikel, sehingga fungsinya sebagai oksida pelindung kurang efektif.

Sedang Gambar 6 adalah pola difraksi dari sampel yang dinitridisasi selama 5 jam pada 550 °C dan dioksidasi selama 50 jam pada suhu 850 °C yang dialiri udara. Dari Gambar 6 terlihat puncak-puncak (I/I_1) dari Austenit(100), Ferit(87), CrN (43), Mn_3O_4 (35), Cr_2O_3 (28), Fe_3O_4 (20). Nitridasi 5 jam adalah yang paling kecil laju oksidasinya, dari pola difraksi terlihat krom oksida dan krom nitrida yang berfungsi sebagai lapis lindung jumlahnya relatif besar. Sehingga dapat menghambat terjadinya oksida besi.



Gambar 6: Pola difraksi SS 312A nitridisasi 5 jam, pada 550 °C dan oksidasi 50 jam pada 850 °C.

Sedang Gambar 7 adalah pola difraksi dari sampel dinitridisasi selama 6 jam dan dioksidasi selama 50 jam pada suhu 850 °C yang dialiri udara. Dari Gambar 7 terlihat puncak-puncak(I/I_1) dari Ferit (100), CrN (28), Fe_2O_3 (20), Mn_2O_3 (18), Fe_3N (12), Austenit (9), CrC (8), Fe_4N (6), Cr_2O_3 (3). Sampel ini mempunyai laju oksidasi tertinggi kedua yang pertama adalah tanpa nitridisasi, hal ini disebabkan karena terbentuknya karbida krom sehingga terjadi difisiensi krom didekat batas butir yang mengakibatkan lapisan oksida krom yang berfungsi



Gambar 7. Pola difraksi SS 312A nitridisasi 6 jam pada 550 °C dan oksidasi pada 850 °C, 50 jam

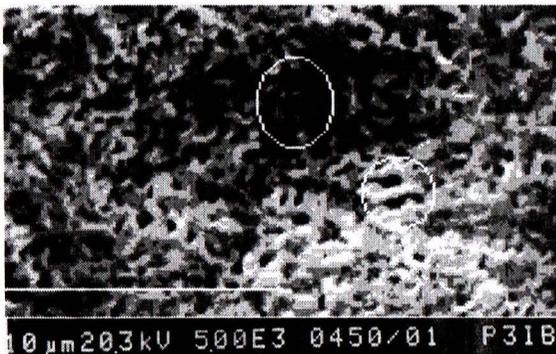
sebagai lapis lindung jumlahnya sedikit. Selain oksida krom, nitrida besi dan nitrida krom dapat juga berfungsi sebagai lapis lindung [5].

Hasil pengamatan strukturmikro pada permukaan yang dioksidasi menggunakan alat SEM pada sampel tanpa nitridisasi, nitridisasi 5 jam, dan nitridisasi 6 jam yang dioksidasi selama 50 jam pada suhu 850 °C, seperti ditunjukkan pada Gambar 8, Gambar 9 dan Gambar 10. Dari Gambar 8 kelihatan *porous* dan ada serpihan-serpihan yang jumlahnya masih sedikit, dari hasil uji korosi sampel ini kecepatan oksidasinya paling tinggi, untuk mengetahui lebih lanjut tentang serpihan tersebut perlu di uji dengan EDS atau TEM-EDS.



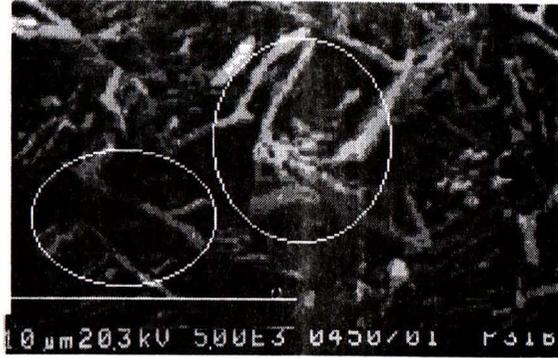
Gambar 8. Strukturmikro permukaan SS 312A tanpa nitridisasi, oksidasi 850°C, 50 jam.

Sedang Gambar 9 adalah strukturmikro hasil nitridisasi selama 5 jam dan oksidasi pada suhu 850 °C selama 50 jam, dari Gambar tersebut kelihatan pori-pori yang kecil dan merata hal ini dimungkinkan karena terbentuknya nitrida krom yang berperan juga sebagai penghambat untuk terjadinya korosi. Karena dari hasil XRD nitridisasi 5 jam adalah yang paling besar jumlah nitrida kromnya.



Gambar 9. Strukturmikro permukaan SS 312A nitridisasi 5 jam, oksidasi 850 °C, 50 jam.

Gambar 10 adalah strukturmikro hasil nitridisasi 6 jam, dari Gambar tersebut kelihatan pori-pori yang lebih besar dari pada yang nitridisasi 5 jam dan juga serpihan-serpihan lebih banyak dari pada yang tidak dinitridisasi, untuk mengetahui lebih lanjut serpihan-serpihan tersebut akan diuji dengan EDS atau TEM-EDS.



Gambar 10. Strukturmikro permukaan SS 312A nitridisasi 6 jam, oksidasi 850 °C, 50 jam.

KESIMPULAN

Dari hasil uji korosi/oksidasi dengan alat TGA/MSB pada suhu 850 °C dengan media udara selama 50 jam, diperoleh ketahanan korosi bahan SS312A yang paling tinggi adalah hasil nitridisasi pada suhu 550 °C selama 5 jam, dengan lapis lindung oksida dan nitrida krom dalam jumlah yang relatif besar dan strukturmikro berpori kecil.

DAFTAR PUSTAKA

- [1]. SRI WIDHARTO. *Karat dan Pencegahannya*, Edisi ke-2. PT.Pradaya Paramita, Jakarta, (2001)
- [2]. LAI G.Y. *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, Group Leader High Temperature Alloys Haynes International, Inc. Kokomo, Indiana, (1990)
- [3]. SMITH W.F., *Structure and Properties of Engineering Alloy* Mc.Graw Hill Inc., New York, (1993)
- [4]. ROBERGO P.R., *Handbook of Corrosion Engineering*, Mc.Graw-Hill, New York, (2000)
- [5]. GASKELL D. R., *Introduction to Metallurgical Thermodynamic*, Mc.Graw-Hill, New York, (1981)
- [6]. Metals Handbook Volume 1, SCHWETZER P.H *Corrosion and Corrosion Protection Handbook*, 2th-Ed., NewYork, (1989)

TANYAJAWAB

Drs. Gunandjar, SU, P31B - BATAN

Pertanyaan

1. Mengapa strukturmikro setelah dinitrisasi tidak diamati.

Jawaban

1. Dalam penelitian ini hanya ada satu set sampel yang dinitrisasi, sehingga tidak diamati strukturmikro permukaannya, karena waktu mengamati dengan SEM sampel harus dilapis emas, setelah dilapis emas tidak dioksidasi, karena sudah bagus untuk ada lapisannya.