

ANALISA FLUKTUASI ARUS KOROSI SAAT HANCURNYA LAPISAN PASIF DAN REPASIFASI OLEH ION KLORIDA

Febrianto

Pusat Teknologi Reaktor dan Keselamatan Nuklir
BADAN TENAGA NUKLIR NASIONAL
Kompleks PUSPIPTEK Serpong, Tangerang

ABSTRAK

ANALISA FLUKTUASI ARUS KOROSI SAAT HANCURNYA LAPISAN PASIF DAN REPASIFASI OLEH ION KLORIDA. Analisa fluktuasi arus korosi telah menjadi metoda yang penting dalam mempelajari proses hancur dan repasifasi lapisan pasif pada logam maupun material struktur. Logam atau material yang mempunyai lapisan pasif pada permukaannya mengalami fluktuasi arus korosi saat proses hancur dan repasifasi (pembentukan kembali) lapisan pasif. Fluktuasi arus korosi saat hancur dan repasifasi lapisan film dengan dan tanpa larutan klorida telah diteliti. Telah didapatkan bahwa fluktuasi arus korosi meningkat secara tajam saat hancurnya lapisan pasif dan menurun saat repasifasi. Fluktuasi arus korosi tidak terdeteksi pada waktu pasifasi dan saat awal penambahan ion klorida. Dengan analisa fluktuasi arus korosi ini dapat diperkirakan apakah korosi lubang terjadi pada kondisi tertentu dan kapan terjadinya. Penelitian dilakukan dengan metoda elektrokimia menggunakan potensiostat.

Katakunci ; repasifasi, lapisan pasif, fluktuasi arus korosi, korosi lubang

ABSTRACT

CORROSION CURRENT FLUCTUATION ANALYSIS DURING PASSIVE FILM BREAKDOWN AND REPASSIVATION BY CHLORIDE ION. Corrosion current fluctuation becomes an important method in studying breakdown process and repassivation of passive film on metal and structure material. Metal or material that has passive film on its surface undergo corrosion current fluctuation during breakdown and repassivation of passive film. Corrosion current fluctuation during breakdown and repassivation of passive film in with and without chloride containing solution was studied. It was found that corrosion current fluctuation increased sharply during breakdown of passive film and reduced sharply during repassivation. Corrosion current fluctuation was not detected during passivation time and in the beginning of chloride ion addition. Using corrosion current fluctuation analysis can be predicted whether pitting corrosion occur or not in certain condition and when it occurs. The experiment has been done through electrochemistry method using potentiostat.

Key words : repassivation, passive film, corrosion current fluctuation, pitting corrosion

1. PENDAHULUAN

Analisa derau elektrokimia (*electrochemical noise*) telah menjadi metoda yang penting dalam mempelajari proses hancur dan repasifasi lapisan pasif pada logam. Untuk logam-logam yang dilapisi lapisan pasif, noise elektrokimia banyak terjadi saat proses hancur dan repasifasi lapisan pasif. Noise bisa berbentuk fluktuasi arus atau potensial

tergantung mode pengukuran. Pada kondisi potensiostatik, noise elektrokimia yang diamati berupa puncak fluktuasi arus sedangkan pada kondisi galvanostatik yang diamati berupa puncak fluktuasi potensial. Fluktuasi arus itu bisa dipisahkan menjadi bentuk gelombang arus tersendiri yang berhubungan dengan proses hancurnya dan repasifasi lapisan film. Hal ini bisa mengantisipasi informasi penting sehubungan dengan proses hancurnya dan repasifasi lapisan film dengan menganalisa bentuk, ukuran, dan

distribusi fluktuasi arus. Pada makalah ini yang diamati adalah fluktuasi arus secara polarisasi anodik dalam larutan yang mengandung ion klorida. Fokus pembahasan adalah; parameter pertumbuhan lubang (pit-growth), waktu repasifasi dan puncak arus yang berkaitan pada ketahanan korosi lapisan film. Penelitian dilakukan dengan metoda elektrokimia menggunakan potensiostat.

2. TEORI

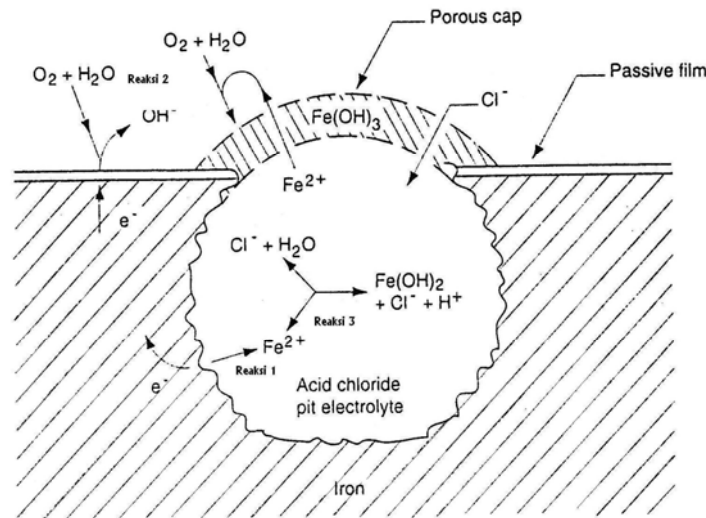
Hampir semua logam mempunyai kemampuan membentuk lapisan pasif yang bersifat protektif pada permukaannya. Lapisan pasif ini biasanya terbentuk dari oksida logam atau senyawa lain yang akan memisahkan logam dari media yang biasanya berupa larutan. Namun bila logam pasif itu berkontak dengan media yang mengandung ion-ion agresif misalnya ion klor (Cl^-), ion flour (F^-), dan sulfat (SO_4^-) maka korosi dapat terjadi. Korosi yang terjadi berupa lubang-lubang kecil pada permukaan logam, korosi seperti ini dikenal dengan korosi lubang (*Pitting Corrosion*) atau kadang juga disebut dengan korosi sumuran. Lubang yang terjadi bisa berupa lubang kecil tunggal maupun lubang kecil yang mengelompok. Kelompok lubang - lubang kecil ini nantinya bisa berubah jadi lubang besar yang tunggal. Kehilangan berat logam akibat korosi lubang relatif lebih sedikit dibanding kehilangan berat akibat korosi merata (*general corrosion*) tetapi resiko kerusakan akibat korosi lubang jauh lebih besar dibanding resiko akibat korosi secara merata. Lubang kecil yang terjadi itu bisa menembus ke bagian dalam dari material kadang bisa menyebabkan kebocoran [1,2,3,4].

Proses terjadinya korosi lubang ini berawal dari hancurnya lapisan pasif yang ada pada

permukaan material sehingga bagian ini menjadi terbuka ke lingkungan. Bagian yang terbuka ini menjadi bagian yang aktif dan bertindak sebagai anoda, sedangkan bagian lain dari material (yang masih ada lapisan oksida pelindung) bertindak sebagai katoda. Di bagian yang terbuka tadi akan terjadi lubang – lubang kecil. Di dalam atau sekitar lubang, pH larutan menjadi rendah dan ion klorida akan terakumulasi dengan konsentrasi jauh lebih besar dibanding bagian lain dari material [2,3].

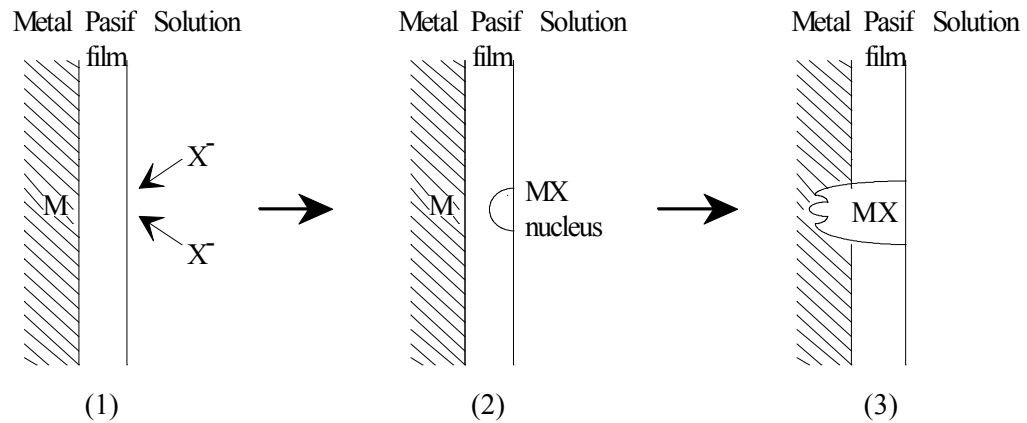
Proses berkembangnya korosi lubang diawali dengan terlepasnya logam menjadi ion logam melalui reaksi anodik (reaksi 1) dan terbentuknya kondisi derajat keasaman yang tinggi pada bagian dalam lubang melalui hidrolisis ion logam terlarut (reaksi 3). Gambar proses pengembangan korosi lubang dapat dilihat pada Gambar 1. Reaksi terlarutnya logam secara anodik pada bagian dasar logam (reaksi 1) akan diimbangi dengan reaksi katodik pada permukaan logam (reaksi 2). Bertambahnya konsentrasi Fe^+ dalam lubang menyebabkan migrasi ion klorida kedalam lubang untuk menjaga netralitas. Ion logam yang terbentuk dan klorida akan terhidrolisis oleh air membentuk besi hidroksida dan asam klorida. Asam yang terbentuk pada larutan dalam dasar lubang ini akan meningkatkan keasaman atau menurunkan pH larutan.





Gambar 1. Skema proses terjadinya korosi lubang [5]

Proses korosi lubang ini dapat dibagi atas tiga tahap, seperti terlihat pada gambar 2:



Gambar 2 : Tahap-tahap proses terjadinya korosi pitting [6]

1. Waktu inkubasi (*Incubation Period*)

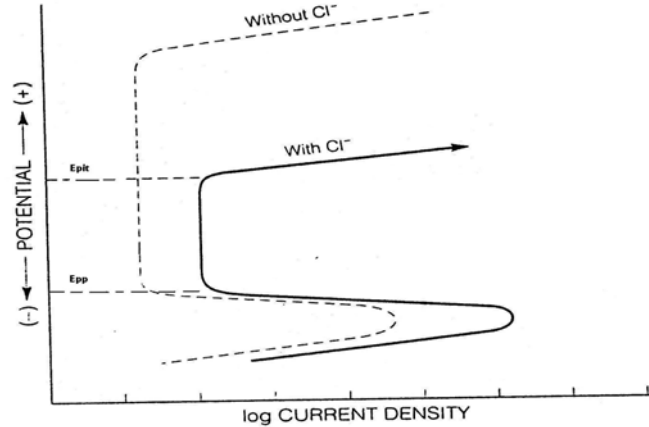
Waktu inkubasi ini adalah waktu yang dibutuhkan sejak dari penambahan ion agresif, proses teradsorbsinya Cl^- pada permukaan logam pasif sampai dengan saat mulai hancurnya lapisan pasif.

2. Timbulnya lubang (*Pit Initiation*)

Tahap ini dimulai saat timbulnya lubang pertama setelah waktu inkubasi. Ion Cl^- yang teradsorbsi pada permukaan logam akan bereaksi dengan ion logam pada lapisan film kemudian terlarut dalam media.

3. Pengembangan lubang (*Pit Propagation Period*)

Lubang yang terjadi akan terus berlangsung yang mulanya menghancurkan lapisan pasif yang melindungi permukaan logam dan terus berkembang lebih cepat pada logam dasar yang merupakan efek komposisi metalurgi yang tidak homogen, misal: korosi lubang cenderung meningkat pada bagian permukaan logam yang sudah tidak dilindungi oleh lapisan film.



Gambar 3. Skema penentuan potensial kritis korosi lubang 5)

Selain konsentrasi ion agresif, terjadinya korosi lubang juga ditentukan oleh potensial material. Korosi lubang bisa terjadi bila potensial material sama atau lebih besar / positif dari potensial kritis korosi lubang (*Critical Pitting Potential, E_{pit}*) [3]. E_{pp} merupakan potensial material dimana mulai terjadinya proses pemasifan (E_{pasif}). Pada potensial dibawah potensial kritis, ion klorida tidak bisa menggantikan posisi oksigen pada permukaan material sehingga proses penghancuran lapisan pasif tidak berlangsung sehingga korosi lubang tidak terjadi. Pada potensial lebih tinggi korosi lubang lebih cepat terjadi karena konsentrasi ion klorida pada permukaan material meningkat. Dari Gambar 3 terlihat bahwa dengan adanya ion klorida dapat menggeser potensial kritis material menjadi lebih kecil dan arus korosi yang terjadi menjadi lebih besar. Besar atau kecilnya potensial kritis suatu material bisa

digunakan untuk melihat ketahanan material tersebut terhadap korosi lubang. Semakin besar potensial kritis suatu material terhadap korosi lubang semakin tinggi ketahanan material tersebut terhadap korosi lubang. Peralatan industri biasanya dioperasikan pada rentang potensial E_{pp} dengan E_{pit} .

Pada Gambar 4 dapat dilihat hubungan fluktuasi arus dengan puncak arus, waktu pertumbuhan lubang dan waktu repasifasi, dimana;

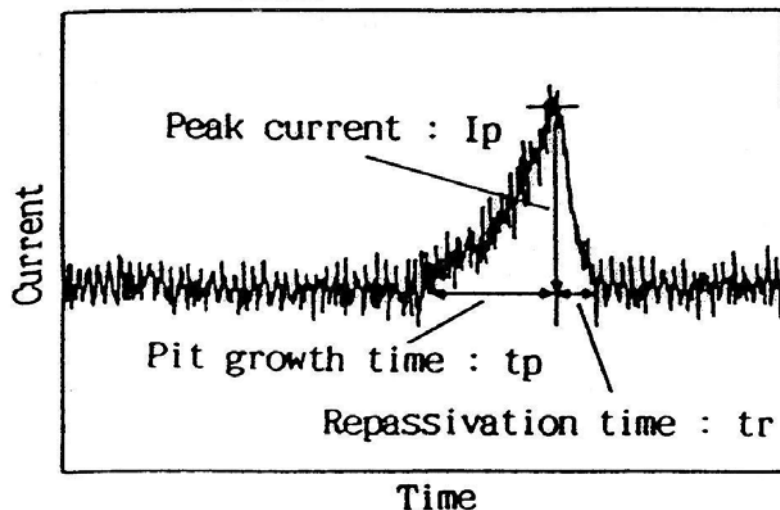
t_p = waktu pertumbuhan korosi lubang

I_p = puncak arus

t_r = waktu repasifasi.

t_l = penjumlahan $t_p + t_r$, yang dikenal dengan waktu hidup korosi lubang (*pit lifetime*).

Seperti terlihat pada gambar 4. fluktuasi arus korosi dapat dibagi dua ; yakni bagian sebelum puncak arus (waktu pertumbuhan) dan bagian setelah puncak arus (proses repasifasi).



Gambar 4. Hubungan fluktuasi arus dengan puncak arus waktu pertumbuhan lubang dan waktu repasifikasi ⁷⁾

Waktu pertumbuhan korosi lubang (t_p) yang berkaitan dengan cepat atau lambatnya terjadinya proses korosi lubang dipengaruhi oleh konsentrasi ion agresif dan potensial material. Semakin kecil konsentrasi ion agresif dan potensial material semakin lama waktu pertumbuhan korosi lubang. Pada awal penambahan ion klorida menurut teori *Competitive Ion Adsorption* dari Uhlig ⁸⁴⁾, akan terjadi kompetisi antara oksigen dan ion klorida untuk teradsorpsi pada permukaan material. Jika oksigen yang teradsorpsi pada permukaan material maka akan terbentuk lapisan pasif sedangkan bila yang teradsorpsi ion klorida maka lapisan pasif tidak terjadi. Oksigen mempunyai kecenderungan lebih besar untuk teradsorpsi pada permukaan material dibanding ion klorida.

Menurut teori *Complex Ion Formation* dari T. Hoar [8], ion klorida akan teradsorpsi pada permukaan material membentuk senyawa kompleks yang berenergi tinggi. Senyawa kompleks yang terbentuk ini akan terlepas ke dalam larutan sehingga permukaan material menjadi terbuka dan lebih tipis secara lokal. Hal ini akan memacu terjadinya oksidasi ion logam (reaksi $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$) dan hasil reaksi ini (Fe^{2+}) akan bertemu lagi ion klorida membentuk senyawa kompleks baru dan kembali terlarut ke dalam larutan. Proses ini terus berlanjut secara otomatis yang mempercepat proses terjadinya korosi lubang atau hancurnya lapisan pasif.

Konsentrasi klorida menentukan cepat lambat terjadinya korosi lubang. Semakin besar konsentrasi klorida semakin besar kemungkinan teradsorpsi pada permukaan material, hal ini bisa memperpendek waktu pertumbuhan korosi lubang.

Pada potensial lebih tinggi, korosi lubang lebih cepat terjadi atau waktu pertumbuhan korosi lubang lebih pendek karena pada potensial lebih tinggi konsentrasi ion klorida pada permukaan material meningkat sehingga kemungkinan ion klorida menggantikan posisi oksigen teradsorpsi pada permukaan material menjadi lebih besar.

Puncak arus (I_p) waktu repasifikasi (t_r) juga ditentukan oleh konsentrasi ion klorida. Semakin tinggi konsentrasi ion klorida semakin tinggi puncak arus terjadi. Hal ini disebabkan semakin banyaknya ion logam yang teroksidasi (reaksi 1) dan juga meningkatnya derajat keasaman pada daerah sekitar lubang. Tingginya derajat keasaman ini merupakan pemacu korosi lubang selanjutnya.

Semakin tinggi konsentrasi klorida semakin panjang waktu repasifikasi. Hal ini disebabkan semakin lama waktu yang dibutuhkan oksigen untuk menggantikan posisi ion klorida pada permukaan material. Oksigen diperlukan untuk pembentukan kembali lapisan pasif.

3. METODA EKSPERIMEN

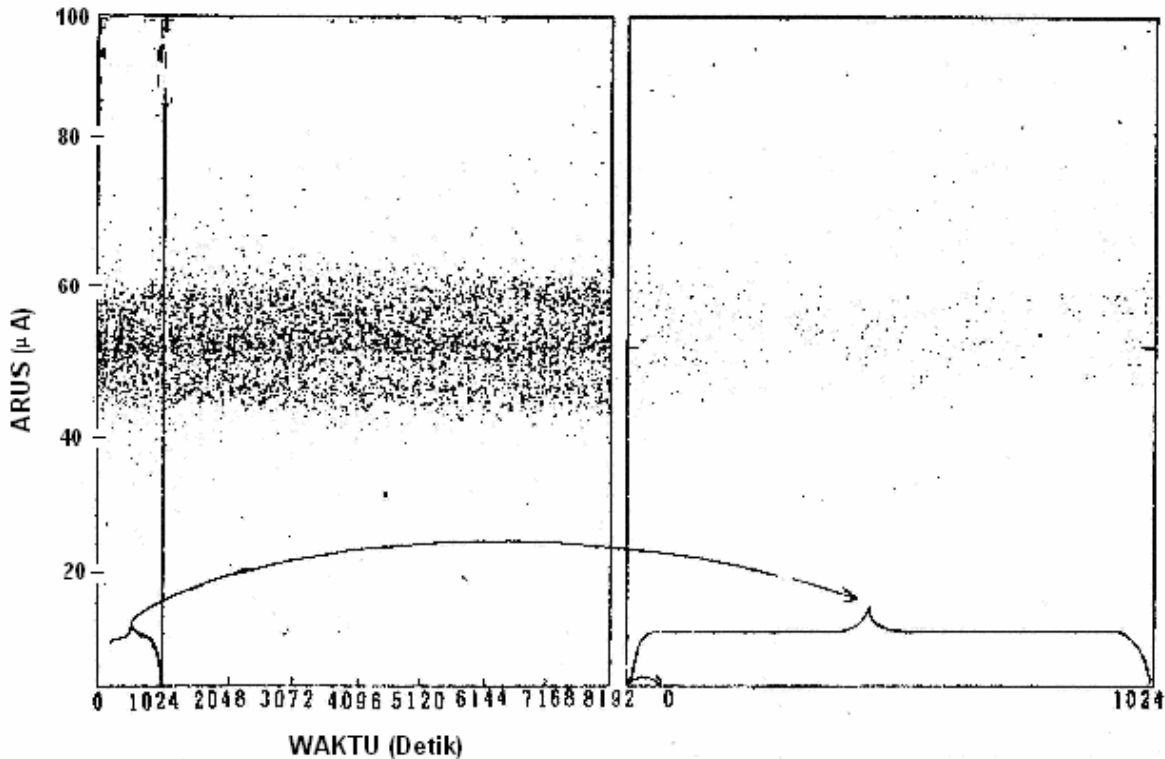
Spesimen yang digunakan pada eksperimen ini adalah baja karbon dengan diameter 5 mm dan panjang 30 mm. Spesimen uji dibungkus dengan teflon, sehingga bagian yang akan berkontak dengan media saja yang terbuka. Kemudian diampelas dengan kertas ampelas sampai grade 1000, kemudian dipoles dengan serbuk aluminium, terakhir dicuci dengan menggunakan alat ultra sonik. Spesimen uji kemudian ditempatkan dalam larutan campuran 0,15 M H_3BO_3 + 0,0375 M $Na_2B_3O_7$, pH 8,42 selama \pm 2,5 jam untuk pembentukan lapisan pasif. Setelah itu baru ditambahkan ion klorida dalam bentuk NaCl (berbagai konsentrasi) kedalam wadah yang sebelumnya telah dimasukkan campuran larutan borak dan spesimen uji. Penelitian ini dilaksanakan

secara elektrokimia dengan menggunakan potensiostat pada berbagai potensial untuk mendapat informasi tentang fluktuasi arus korosi dan korosi lubang, serta informasi lainnya.

4. HASIL DAN DISKUSI

Fuktuasi Arus Korosi

Pada Gambar 5, sesaat setelah spesimen uji ditempatkan dalam larutan campuran 0,15 M H_3BO_3 + 0,0375 M $Na_2B_3O_7$, terlihat fluktuasi arus terjadi tetapi peningkatan arus tidaklah secara tajam, pada saat ini terjadi proses pasifasi atau pembentukan lapisan pasif. Fluktuasi arus yang terjadi pada kondisi ini merupakan arus yang terjadi karena pembentukan lapisan pasif.



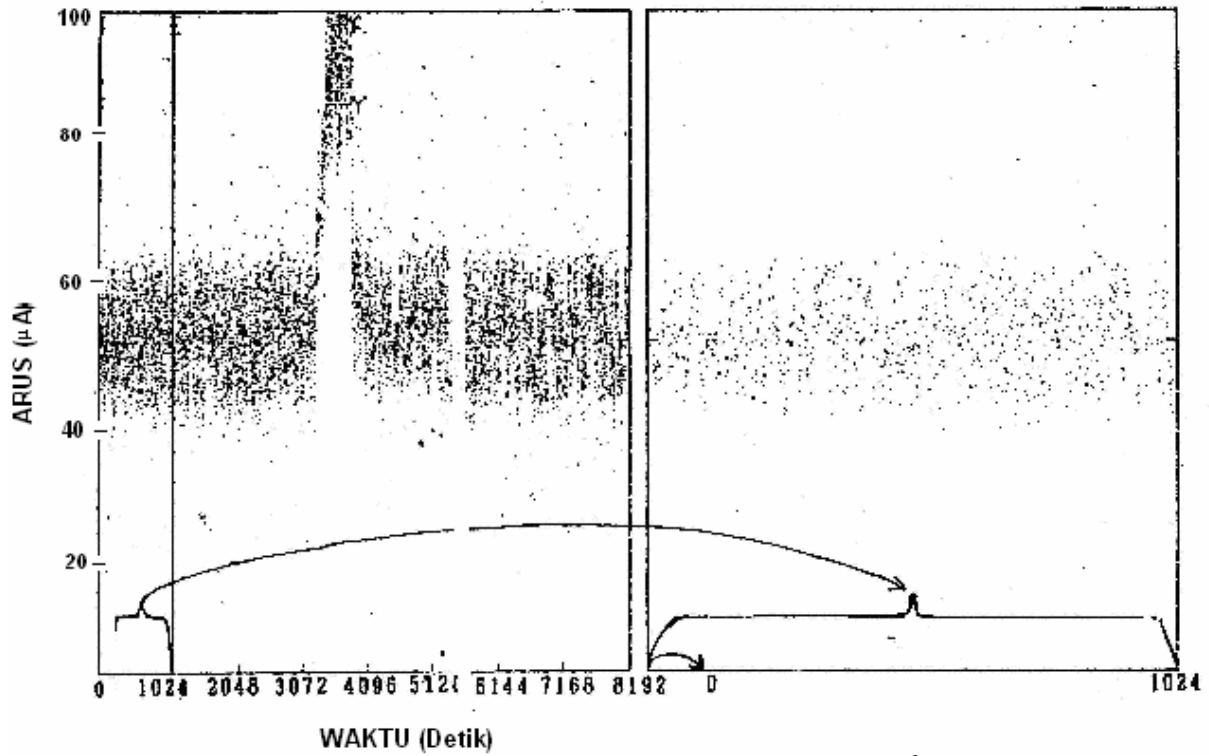
Gambar 5. Arus pada saat proses pasifasi dalam campuran larutan 0,15 M H_3BO_3 + 0,0375 M $Na_2B_3O_7$, selama 18 jam

Pada Gambar 6, terlihat polarisasi anodik dalam larutan NaCl. Pada awal penambahan NaCl, arus korosi tidak mengalami perubahan kondisi ini dikenal dengan waktu inkubasi (*Incubation time*) pada saat ini terjadi kompetisi adsorpsi antara ion klorida dan oksigen pada permukaan material. Fluktuasi arus korosi mulai terjadi beberapa saat setelah penambahan NaCl saat itu mulai

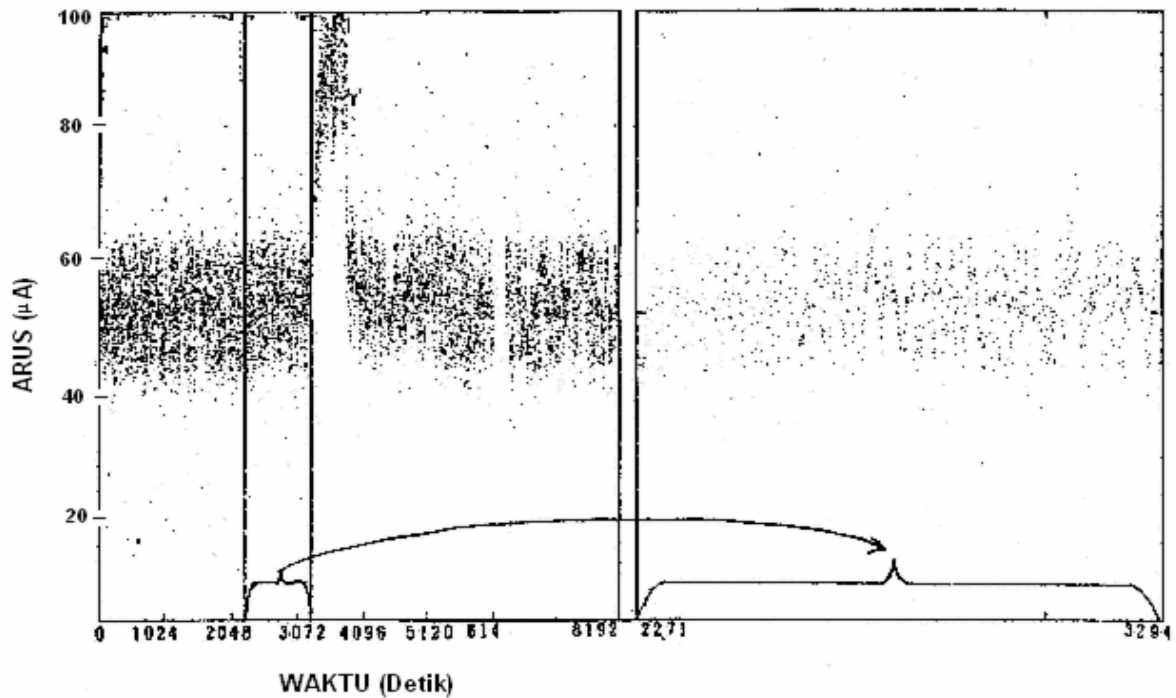
teradsorpsinya ion klorida pada permukaan logam. Setelah itu fluktuasi arus korosi meningkat secara tajam pada saat ini korosi lubang mulai terjadi dan lapisan film pasif yang terbentuk saat pemasifan mulai hancur (Gambar 7). Setelah mencapai puncak, arus korosi menurun ini merupakan saat mulainya proses repasifasi. Proses turunnya arus korosi disebabkan karena pengaruh ion klorida yang

ditambahkan mulai berkurang pada saat ini oksigen yang ada dalam larutan mulai berperan membentuk

lapisan pasif kembali (repasifasi).



Gambar 6. Fluktuasi arus korosi setelah penambahan 2.10^{-3} NaCl pada 500 mV (Ag - AgCl)



Gambar 7. Fluktuasi arus korosi saat mulai hancurnya lapisan pasif setelah penambahan 2.10^{-3} NaCl pada 500 mV (Ag - AgCl)

5. KESIMPULAN

Dari hasil yang didapatkan terlihat bahwa pada awal penambahan ion klor, fluktuasi arus korosi tidak terjadi. Fluktuasi arus korosi mulai terjadi beberapa saat setelah penambahan ion klor dan meningkat secara tajam pada saat korosi lubang mulai terjadi. Fluktuasi arus korosi menurun di saat mulainya proses repasifikasi. Dengan analisa fluktuasi arus korosi ini dapat diperkirakan apakah korosi lubang terjadi pada kondisi tertentu dan kapan terjadinya.

DAFTAR PUSTAKA

1. J.C. Scully, "The Fundamwntal of Corrosion", The University of Leeds, UK, p. 167, (1990).
2. Jones,D.A, " Principles and Prevention of CORROSION", University of Nevada, Maxmillan Publishing Company, New York, (1992)
3. Norio Sato., " Anodic Breakdown of Pasive Film on Metals", J. Electrochemical Science and Technology, vol 127, No 2, pp 255, (1992).
4. Uhlig,H.H," Corrosion anda Corrosion Control", JOHN WILEY & SONS, 3rd ed, (1991)
5. T. Okada, " A Theoretical Study of Kinetic Processes in Passivity Break down and Pitting Corrosion ", (1989)
6. Mc Naughton,K.J, " Selecting Material for Process Equipment", McGraw-Hill Publications Co., New York, (1980).
7. Miyata Yoshimori, et all, " An Analysis of Current Fluctuations During Passive Film Breakdown and Repassivation in Stainless Alloys", Corrosion Science, Vol. 31, pp 465-470, 1990, Great Britain
8. T.P. Hoar, " Corrosion Science ", 7, 355, (1967)

TANYA JAWAB