

## Korosi Temperatur Tinggi Baja AISI 1020 Yang Dilapisi Aluminium Dalam Lingkungan Yang Mengandung Klorida dan Sulfur

Mohammad Badaruddin<sup>1</sup> dan Suharno<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknik-Universitas Lampung

<sup>2</sup>Jurusan Teknik Geofisika, Fakultas Teknik-Universitas Lampung

Jalan Prof. S. Brojonegoro No. 1, Bandar Lampung 35145

Email : mohammad.badaruddin@eng.unila.ac.id

### Abstrak

Korosi temperatur tinggi baja AISI 1020 lapis Al-celup panas dengan deposit NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dipelajari melalui pengujian oksidasi pada temperatur 700 °C selama 1–49 jam. Fasa intermetalik yang terbentuk Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>, FeAl<sub>2</sub> dan FeAl pada permukaan baja adalah sama untuk semua spesimen yang dioksidasi dalam lingkungan yang berbeda. Keberadaan deposit NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada permukaan baja lapis Al dapat mempercepat proses oksidasi pada temperatur tinggi. Keberadaan gas klor maupun gas sulfur di dalam atmosfer menyebabkan lapisan protektif alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mengalami degradasi yang lebih cepat daripada oksidasi yang terjadi dalam lingkungan udara biasa. Kerusakan lapisan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diperparah melalui pertumbuhan oksida kaya besi (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pada lapisan protektif. Pembentukan Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dipercepat melalui reaksi pembentukan AlCl<sub>3</sub> dan FeCl<sub>3</sub> pada baja lapis Al dengan deposit NaCl dan Al-sulfida pada baja lapis Al dengan deposit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

**Keywords:** baja AISI 1020, Al-celup panas, deposit NaCl, deposit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, alumina, oksida besi.

### Pendahuluan

Baja karbon rendah (AISI 1020) dapat digunakan sebagai bahan komponen pipa untuk sistem jaringan perpipaan pembangkit listrik panas bumi (geothermal). Keberadaan gas klor dan sulfur dalam perut bumi, selama pengaliran uap akan keluar bersama uap air menuju penampungan uap sebelum diteruskan ke sistem pembangkit. Perubahan tekanan dan temperatur yang terjadi selama pengaliran uap air dari dalam/keluar perut bumi, menyebabkan gas klor dan sulfur dapat mengendap pada dinding pipa karena reaksi bersama oksigen atau uap air. Oleh karena itu selama pemanfaatan uap panas bumi, keberadaan gas klor dan sulfur harus diperhatikan secara khusus terhadap ketahanan korosi pipa baja yang digunakan. Gas klor dan sulfur yang mengendap dalam bentuk deposit NaCl maupun Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada permukaan baja dan paduannya, dapat menimbulkan kerusakan yang parah (Qiao & Huang 1998, Zehbour dkk 2012, Shi 1993). Endapan garam klorida dan sulfur mempercepat proses oksidasi/korosi baja dan paduannya selama terekspos pada temperatur tinggi (Wang dkk 2003, Tsaur dkk 2005, Ravindra dkk 2007). Beberapa penelitian sebelumnya telah menghasilkan bahwa pelapisan Al-celup panas pada baja karbon dan paduannya dapat meningkatkan ketahanan oksidasi pada temperatur tinggi [Wang & Badaruddin 2010,

Badaruddin dkk 2012) Aluminium pada permukaan baja berfungsi sebagai penyuplai pembentukan lapisan protektif oksida aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Chen & Wang 2006, Lee dkk 1998).

Pengaruh deposit NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada permukaan baja AISI 1020 yang tidak dilapisi maupun dilapisi Al-celup panas dipelajari melalui pengujian oksidasi pada 700 °C selama 49 jam. Data hasil oksidasi dianalisis untuk mengetahui perilaku oksidasi/korosi baja. Hanya produk-produk korosi baja lapis Al yang diobservasi melalui mikroskop optik, scanning electron microscopy (SEM), electron dispersive spectroscopy (EDS), dan XRD analisis untuk menjelaskan perilaku mekanisme korosi yang terjadi.

### Metoda Eksperimen

Pelat baja AISI 1020 dengan komposisi kimia (wt.%): 0.2C–0.5Mn–0.05P–0.05S dan Fe-seimbang, dipotong dengan ukuran 20 mm × 10 mm × 2 mm untuk dibuat spesimen. Spesimen dilobangi dengan Ø 1 mm untuk menggantungnya pada saat proses pelapisan. Pelapisan baja dilakukan dengan mencelupkan ke dalam bak Al-cair pada 700 °C selama 16 s.

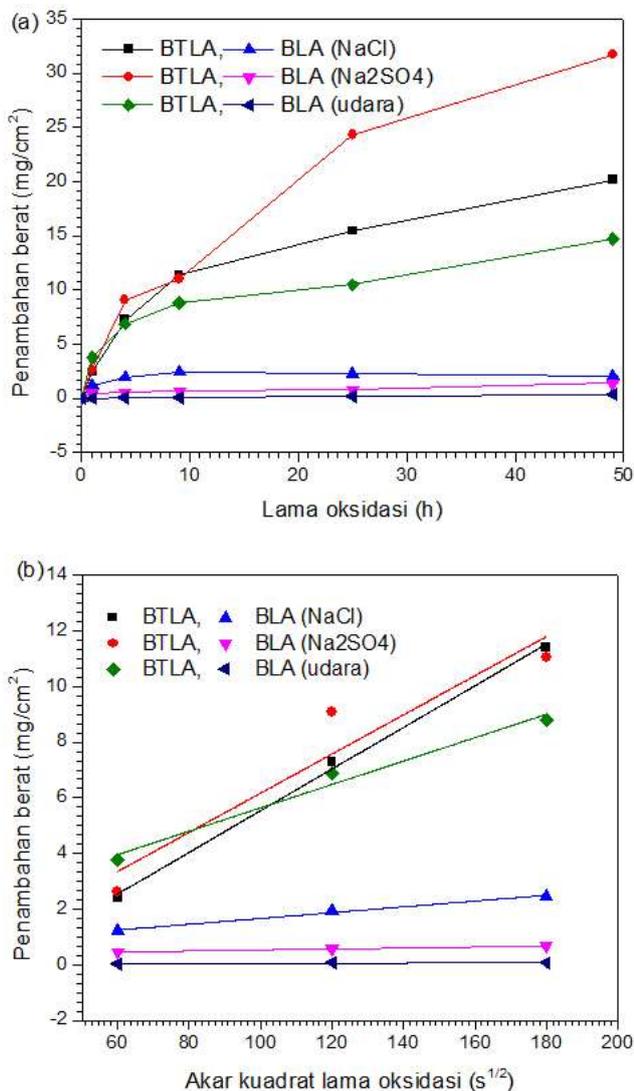
Larutan NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> disemprotkan pada permukaan spesimen yang diletakan di atas hot-plate pada 200 °C sampai terbentuk deposit pada kedua permukaan spesimen seberat 2 mg/cm<sup>2</sup>. Pengujian oksidasi dilakukan pada 700 °C selama periode 1–49 jam dalam kondisi udara statis (baja yang tidak dilapisi dan dilapisi aluminium disingkat BTLA dan BLA, masing-masing). Data penambahan berat (mg/cm<sup>2</sup>) terhadap lama oksidasi (jam) diplot secara linier

dan parabolik. Morfologi, mikrostruktur dan komposisi kimia semua sampel dianalisis menggunakan scanning electron microscopy (SEM) dan electron dispersive spectroscopy (EDS) dan Optical microscope (OM). Fasa-fasa yang terbentuk dianalisis dengan X-ray diffraction (XRD).

## Hasil dan Pembahasan

### Kinetika oksidasi

Gambar 1a menunjukkan plot data kinetika oksidasi baja AISI 1020 yang tidak dilapisi dan dilapisi Al-celup panas yang mengikuti tren parabolik. Keberadaan deposit NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada permukaan baja sangat besar mempengaruhi kinetika oksidasi baja pada 700 °C selama 49 jam.



Gambar 1. (a) Plot kurva penambahan berat vs. lama oksidasi, (b) plot parabolik kurva kinetika oksidasi baja lapis Al-celup panas yang dioksidasi pada 700 °C.

Plot data kinetik ( $\Delta W/A_0$ ) =  $k_p t^n$  dilakukan hanya pada sampel yang dioksidasi selama 9 jam (Gb. 1b). Dari regresi linier, konstanta laju kinetika ( $k_p$ ) untuk baja AISI 1020 yang tidak dilapisi Al dengan deposit NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> adalah masing-masing  $3.721 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  dan  $4.122 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Sedangkan oksidasi baja dalam udara biasa, nilai  $k_p = 2.735 \times 10^{-9} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Nilai  $k_p$  untuk baja lapis Al, masing-masing  $1.082 \times 10^{-10} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  (deposit NaCl),  $3.204 \times 10^{-12} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  (deposit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) dan  $7.517 \times 10^{-13} \text{ g}^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}^{-1}$  (udara).

Gambar 1a menunjukkan bahwa keberadaan deposit NaCl dan Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada permukaan baja AISI 1020 mempercepat laju oksidasi melalui mekanisme serang korosi panas (hot-corrosion). Pelapisan Al-celup panas pada permukaan baja AISI 1020 dapat menurunkan konstanta laju kinetika ( $k_p$ ) baja melalui pembentukan lapisan oksida aluminium (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sebesar satu order lebih rendah untuk baja lapis Al dengan deposit NaCl dan dua order lebih rendah untuk baja lapis Al dengan deposit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Lapisan intermetalik Fe-Al pada permukaan baja berperan sebagai penyuplai Al untuk membentuk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang protektif. Keberadaan elemen-elemen korosif klor (Cl) dan sulfur (S) yang terkandung dalam lingkungan pada temperatur tinggi memainkan peranan penting di dalam pengerusakan lapisan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

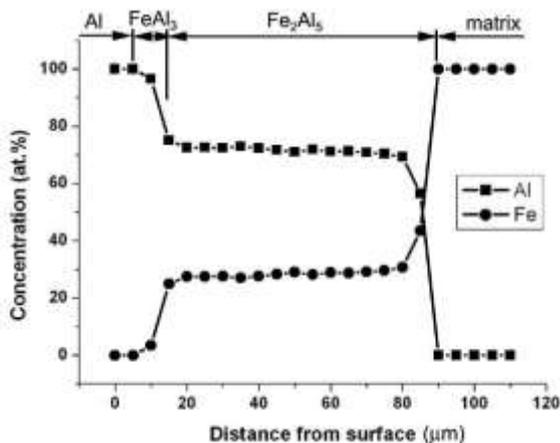
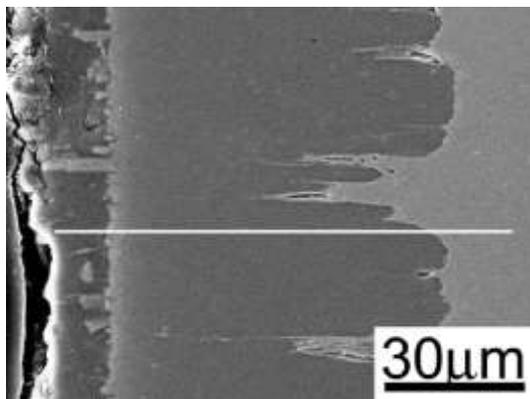
### Baja lapis Al-celup panas

Foto mikro spesimen baja AISI 1020 lapis Al-celup panas pada temperatur 700 °C selama 16 s, dapat dilihat pada Gambar 2. Secara keseluruhan ketebalan lapisan adalah sekitar 82 μm. SEM dan EDS analisis menunjukkan komposisi elemen Al dan Fe (at.%) pada lapisan Al dan intermetalik pada permukaan baja. Berdasarkan komposisi kimia Al dan Fe yang terkandung dalam lapisan, jelas sekali lapisan Al dan Fe-Al yang terbentuk adalah aluminium dengan sedikit atom Fe yang terlarut dalam lapisan Al bagian luar, sedangkan bagian tengah adalah FeAl<sub>3</sub>. Komposisi atom Al menurun seiring dengan ketebalan lapisan intermetalik yang terbentuk di atas permukaan baja di dalam lapisan Fe<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>.

### Karakterisasi hasil oksidasi baja lapis Al dengan deposit NaCl

Meskipun temperatur pengujian dalam penelitian ini lebih rendah dari titik cair NaCl (801 °C) (Speight 2002). Namun konstanta laju kinetika baja Al-celup panas setidaknya meningkat sebesar tiga order lebih tinggi dari baja lapis Al yang dioksidasi dalam udara. Observasi melalui mikroskop optik pada penampang permukaan baja lapis Al yang dioksidasi pada 700 °C selama periode 1–25 jam,

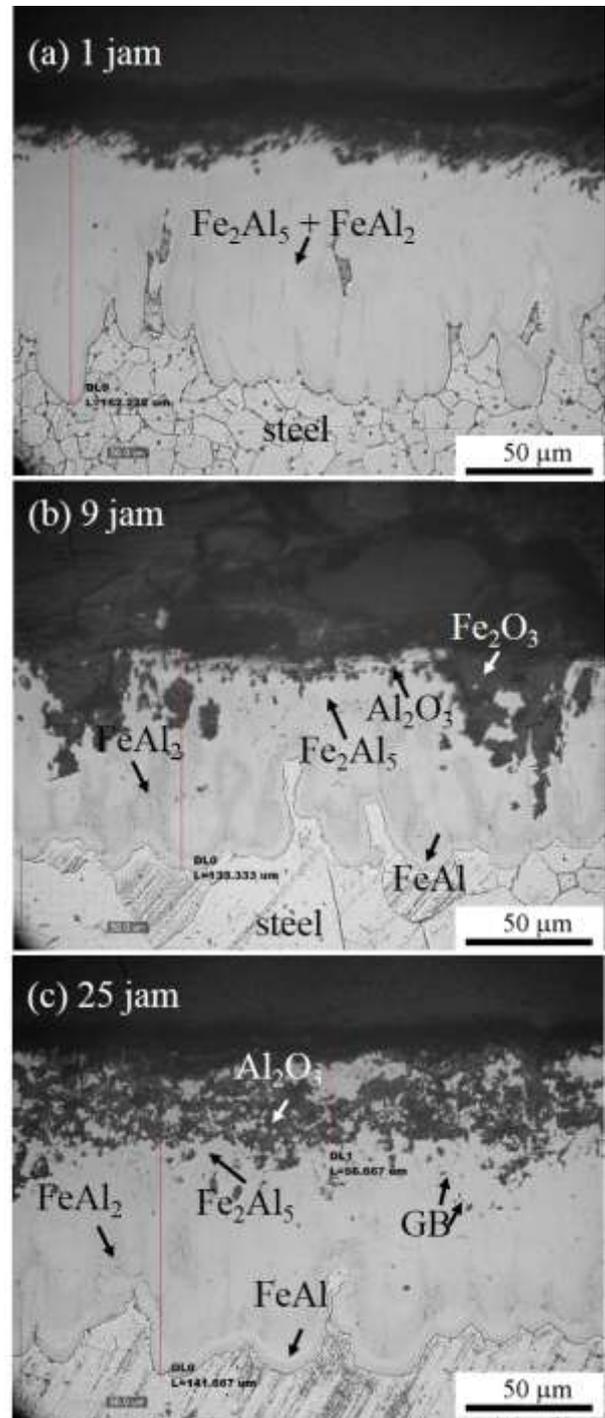
menunjukkan serangan korosi yang parah (Gb. 3). Setelah 1 jam oksidasi, lapisan Al dan  $\text{FeAl}_3$  yang terluar menghilang digantikan oleh lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  dan lapisan tipis  $\text{FeAl}$  di atas substrat baja yang terbentuk karena interdifusi atom-atom Al ke dalam dan Fe keluar (Gb. 1a). Ketebalan lapisan intermetalik yang terdiri dari lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$  dan  $\text{FeAl}$  adalah sekitar 162  $\mu\text{m}$ . Ketebalan lapisan intermetalik  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  menurun seiring waktu oksidasi diperlama sampai 9 jam (Gb. 3b). Hasil XRD menunjukkan fasa intermetalik yang terbentuk pada permukaan baja lapis Al yang dioksidasi selama 9 jam dalam lingkungan udara dan udara dengan keberadaan  $\text{NaCl}$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  adalah sama yaitu  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$  dan  $\text{FeAl}$ . Sedangkan oksida yang terbentuk hanya  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang teridentifikasi melalui analisis XRD pada permukaan baja lapis Al yang dioksidasi dalam udara.



**Gambar 2.** SEM foto mikro dan hasil analisis EDS pada penampang permukaan baja lapis Al-celup panas.

Oksidabesi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) bersama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ditemukan pada baja lapis Al dengan deposit  $\text{NaCl}$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  yang dioksidasi dalam udara (Gb. 4). Keberadaan deposit  $\text{NaCl}$  pada permukaan baja lapis Al selama dioksidasi pada 700 °C dapat

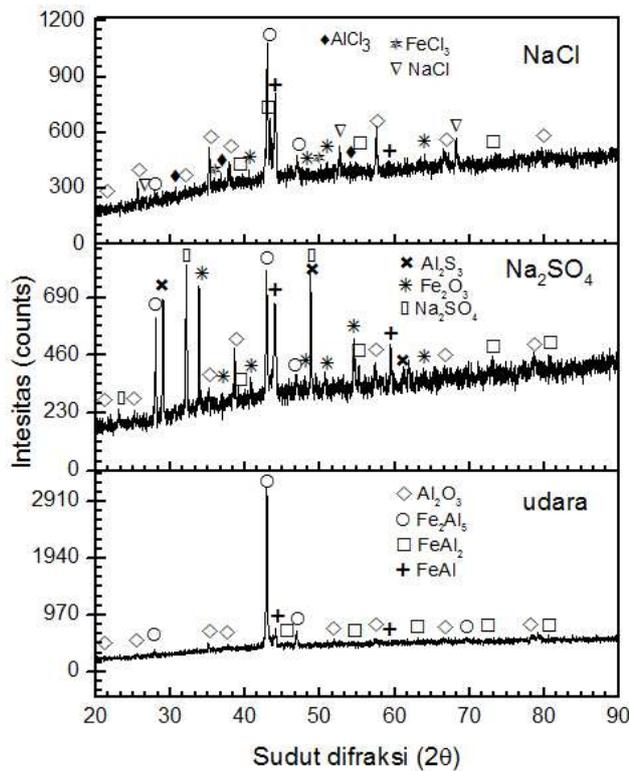
menurunkan ketebalan lapisan intermetalik. Setelah 25 jam oksidasi, ketebalan lapisan  $\text{FeAl}$  terus meningkat. Sedangkan lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  terkorosi lebih parah dan selanjutnya lapisan  $\text{FeAl}$  menjadi pelindung substrat baja. Pada Gambar 3 dapat diamati bahwa warna gelap yang terbentuk pada sebagian daerah yang terkorosi menunjukkan oksida besi terbentuk dari setiap periode waktu yang diberikan.



**Gambar 3.** Fotomikro penampang permukaan baja lapis Al dengan deposit  $\text{NaCl}$  dioksidasi pada 700 °C selama (a) 1, (b) 9 dan (c) 25 jam.

Hasil mikroskopoptik pada penampang permukaan baja lapis Al dengan deposit  $\text{NaCl}$  dioksidasi pada 700 °C,

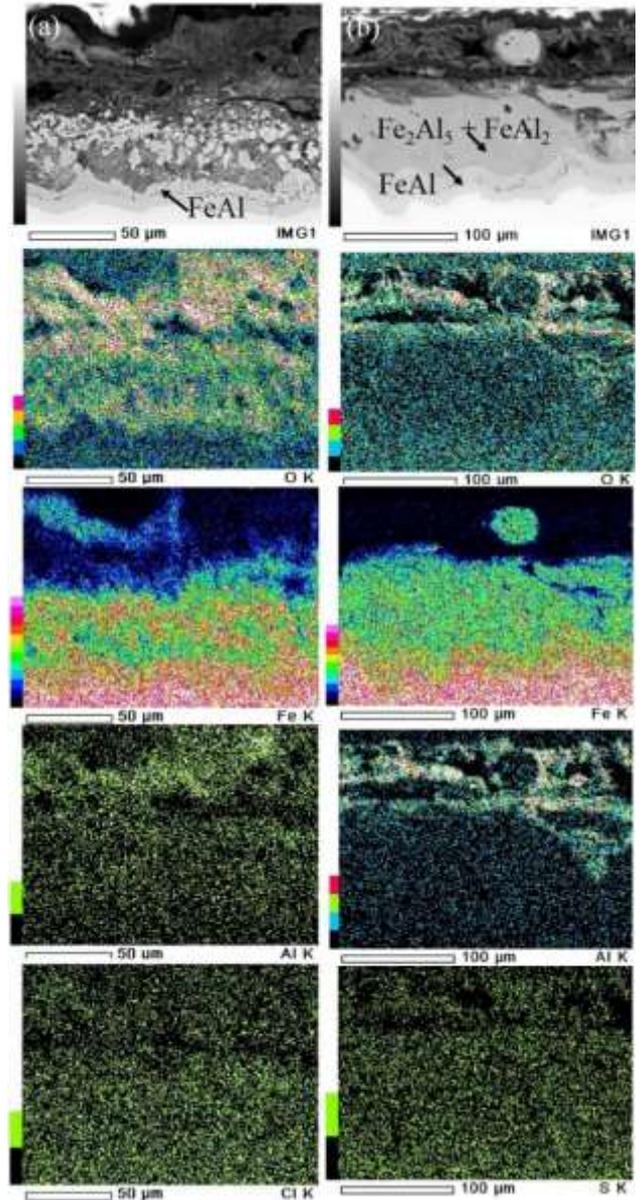
seperti ditunjukkan pada Gambar 3(a-c), penampang permukaan pada lapisan terluar yang terkorosi menunjukkan NaCl masuk ke dalam korosi panas menghasilkan morfologi yang khas. Ini mengimplikasikan bahwa deposit NaCl memainkan peranan penting dalam perilaku korosi panas, bahkan pada temperatur lebih rendah daripada titik cair NaCl. Lapisan protektif alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) yang terbentuk pada awal reaksi, dapat melindungi lapisan intermetalik, kontak langsung dengan NaCl. Dengan demikian, reaksi oksidasi pada tahap awal dapat dihambat hanya dalam waktu yang singkat, dan pencegahan reaksi oksidasi/kloridasinya berlangsung beberapa saat.



**Gambar 4.** Pola difraksi X-ray pada baja lapis Al yang dioksidasi selama 9 jam pada 700 °C dalam lingkungan yang berbeda.

Analisis XRD pada permukaan baja lapis Al yang terkorosi, mengkonfirmasi selain fasa intermetalik, oksida besi dan oksida aluminium, juga produk-produk korosi lainnya berupa metal-klorida yaitu  $\text{AlCl}_3$  dan  $\text{FeCl}_3$  juga terbentuk (Gb. 4). Selain itu NaCl juga masih tersisa pada permukaan spesimen yang terkorosi. Ini menunjukkan bahwa proses oksikloridasi terjadi pada setiap periode waktu ekpos yang diberikan. Selama periode oksidasi berlangsung transformasi fasa yang terjadi dalam pembentukan fasa intermetalik Fe-Al, masuk ke dalam pembentukan pori-pori (voids) dan kaviti pada

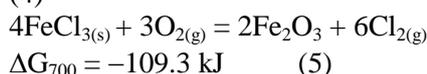
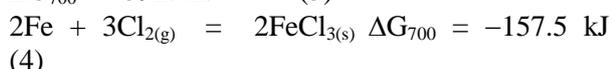
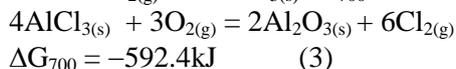
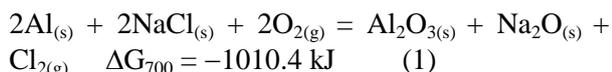
lapisan terluar intermetalik  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  karena difusi atom Al keluar membentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan difusi Al ke dalam substrat baja membentuk  $\text{FeAl}_2$  dan FeAl. Sehingga beberapa pori dankaviti dapat menjadi sumber atau lintasan O, Cl dan S masuk ke dalam lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ . Dengan demikian lapisan oksida yang terbentuk pada permukaan terluar semakin tebal.



**Gambar 5.** SEM fotomikro dan EDS pemetaan elemen (O, Fe, Al, Cl dan S) pada baja lapis Al dengan deposit (a) NaCl dan (b)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dioksidasi pada 700 °C selama 49 jam.

Rongga atau pori yang terbentuk menjadi lintasan bagi klor masuk dan mengkorosilangsung lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  membentuk metal-klorida ( $\text{AlCl}_3$  atau  $\text{FeCl}_3$ ). Meskipun temperatur pengujian pada penelitian ini lebih rendah dari temperatur cair NaCl. Oksidasi baja lapis Al dipercepat oleh NaCl yang masuk ke dalam korosi panas melalui reaksi oksikloridasi (oxychloridation). Maka

reaksi oksikloridasi memainkan peranan penting di dalam proses percepatan korosi yang terjadi, yang dijabarkan oleh Persamaan (1) sampai (5):



Gas klor ( $\text{Cl}_2$ ) yang dihasilkan dari proses oksikloridasi akan masuk atau berdifusi ke dalam lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  melalui lintasan pendek (short path-channel) yang dihasilkan selama proses transformasi fasa atau batas butir (grain boundary) dan menyerang logam membentuk metal-klorida (Pers.1,3 dan 5). Titikdidih  $\text{AlCl}_3$  dan  $\text{FeCl}_3$  masing-masing adalah 182 dan 316 °C (Speight 2002). Ketika metal-klorida terbentuk dari reaksi di atas dan tingginya temperatur lingkungan (700 °C), menyebabkan tekanan parsial metal klorida meningkat dan memaksa keluar menuju lingkungan yang tekanan parsialnya lebih rendah untuk menguap (vaporisasi). Seperti yang ditampilkan pada Gambar 1a, kinetika oksidasi baja AISI 1020 yang tidak dilapisi dan dilapisi Al dengan deposit NaCl, setelah oksidasi berlangsung lebih lama 9 jam terjadi penurunan berat dibandingkan dengan baja yang sama dengan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , dioksidasi pada 700 °C.

Proses reaksi oksikloridasi terus berlanjut menyebabkan lapisan protektif  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kehilangan fungsi sebagai lapisan pelindung yang mengakibatkan lapisan dibawahnya mengalami reaksi seperti yang dijabarkan pada Persamaan (2)–(5). Lamanya waktu oksidasi yang diberikan berpengaruh besar terhadap pembentukan metal-klorida dan oksida besi yang terbentuk di atas permukaan lapisan intermetalik. Seiring dengan waktu oksidasi sampai 49 jam, lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  mengalami degradasi yang cepat karena teroksidasi dan terkorosi oleh oksigen dan klor. Kombinasi observasi SEM dan pemetaan elemen dengan analisis EDS pada penampang permukaan baja lapis Al yang dioksidasi selama 49 jam (Gb. 5a), dengan jelas menunjukkan reaksi oksikloridasi sangat berperan dalam peningkatan degradasi lapisan tersebut. Hampir semua  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  terbentuk di atas lapisan FeAl. Hanya sebagian kecil  $\text{FeAl}_2$  saja masih tersisa dalam bentuk pengendapan dalam lapisan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , seperti ditunjukkan pada

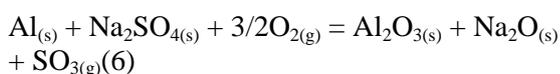
Gambar 5a. Meskipun demikian, selama 49 jam oksidasi berlangsung lapisan FeAl yang tebal di atas substrat baja mampu menggantikan peranan lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  dan  $\text{FeAl}_2$  sebagai penyuplai Al dalam membentuk lapisan protektif alumina. Sebagaimana telah disebutkan oleh Kobayashi (2002),  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  dan  $\text{FeAl}_2$  tidak stabil pada temperatur tinggi karena mempunyai cacat kekosongan yang tinggi, sehingga aluminium mudah sekali terdisosiasi untuk membentuk  $\text{AlCl}_3$ . Selain itu, bila tekanan parsial oksigen turun pada antarmuka lapisan intermetalik/gas, maka aluminium dalam lapisan alumina akan berdifusi keluar melalui cacat kekosongan  $\text{Al}^{3+}$ , dan secara bersamaan klor masuk melalui cacat kekosongan aluminium untuk membentuk  $\text{AlCl}_3$ . Sebagaimana telah dijelaskan sebelumnya, gas klor ( $\text{Cl}_2$ ) yang dilepaskan ke atmosfer akan masuk ke lapisan alumina melalui jalur kekosongan aluminium yang terbentuk untuk bereaksi membentuk  $\text{AlCl}_3$ , dan tekanan parsial oksigen pada antarmuka gas/alumina menurun karena konsumsi oksigen membentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Memaksa  $\text{AlCl}_3$  keluar dan bereaksi kembali dengan oksigen untuk membentuk oksida aluminium dan melepaskan kembali gas klor. Namun  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang dihasilkan melalui reaksi yang dijabarkan pada Persamaan (3),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang terbentuk tidak padat dan kompak.

Kesetimbangan termodinamika energi bebas Gibbs ( $\Delta G_{700}$ )  $\text{FeCl}_3$  dan  $\text{AlCl}_3$  masing-masing adalah  $-157.6 \text{ kJ}$ , dan  $-471.6 \text{ kJ}$ . Pembentukan  $\text{FeCl}_3$  sebenarnya ditentukan oleh aktivitas aluminium di dalam  $\text{Al}_2\text{O}_3$  menurun ketinggian yang lebih rendah karena berdifusi keluar. Pada saat yang sama atom-atom besi di dalam fasa  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  dan  $\text{FeAl}_2$  berdifusi keluar dan bertemu dengan klor untuk membentuk besi-klorida. Pada saat  $\text{FeCl}_3$  keluar menuju ketekanan parsial oksigen yang tinggi, besi-klorida tersebut dapat direduksi oleh oksigen untuk membentuk besi oksida ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (Pers.5).

Sebagaimana telah disebutkan di atas, konstanta laju kinetika (Gb. 1b) baja lapis Al yang dioksidasi dalam udara tanpa deposit NaCl dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , adalah paling rendah. Hal ini dapat dikaitkan dengan pembentukan lapisan protektif tipis  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang terbentuk pada lapisan intermetalik. Lapisan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang terbentuk selama oksidasi berlangsung mengambil peranan penting sebagai pengontrol laju oksidasi. Lapisan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  yang terbentuk lebih kompak dan padat, sehingga lapisan ini mampu menghalangi difusi oksigen ke dalam lapisan intermetalik (Gb. 6a). SEM pada permukaan baja lapis Al dengan deposit NaCl yang dioksidasi selama 49 jam, menunjukkan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  tumbuh bersama  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dalam bentuk nodul (Gb.6b). Oksida besi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) tumbuh dibawa lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  yang masih tersisa. Selain itu, reaksi oksikloridasi tidak terjadi pada lapisan FeAl menunjukkan FeAl memang lebih stabil dibanding  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$  maupun  $\text{FeAl}_2$  (Gb. 5a).

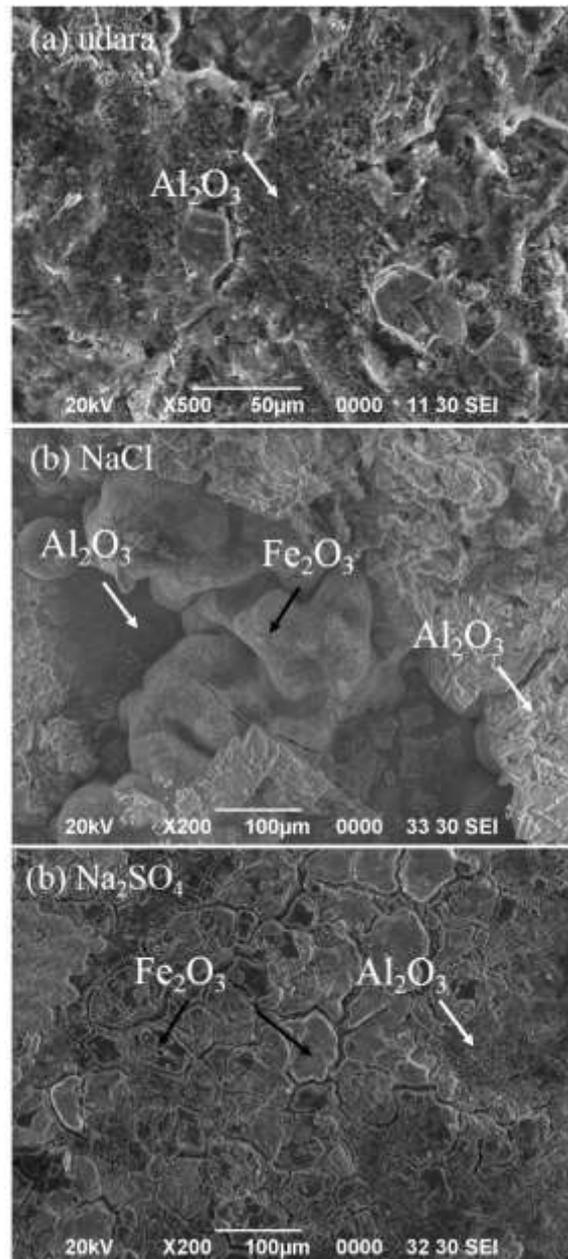
**Karakterisasi hasil oksidasi baja lapis Al dengan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**

Keberadaan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pada permukaan baja AISI 1020 lapis Al yang dioksidasi pada  $700\text{ }^\circ\text{C}$  selama periode waktu 49 jam menunjukkan pengaruh yang besar terhadap kinetika oksidasi. Meskipun oksidasi berlangsung di bawah titik cair  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $884\text{ }^\circ\text{C}$ ) (Speight 2002), penambahan berat spesimen sebesar 3.5 kali dibanding baja lapis Al yang dioksidasi di udara biasa selama 49 jam pada  $700\text{ }^\circ\text{C}$  (Gb. 1a). Hasil X-Ray analisis diplot pada Gambar 3, menunjukkan fasa intermetalik  $\text{Fe}_2\text{Al}_5$ ,  $\text{FeAl}_2$  dan  $\text{FeAl}$  terbentuk, sama pada semua baja lapis Al yang dioksidasi dalam lingkungan yang berbeda. Selain itu,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  terbentuk pada tahap awal oksidasi berlangsung dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  juga masih tersisa pada permukaan spesimen setelah oksidasi. SEM dan EDS observasi pada penampang permukaan baja lapis Al dengan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  dioksidasi selama 49 jam dapat dilihat pada Gambar 5b. Dapat diamati secara jelas, perbedaan pengaruh antara deposit  $\text{NaCl}$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  terhadap percepatan proses oksidasi dan korosi baja lapis Al. Selama oksidasi berlangsung 49 jam, permukaan lapisan intermetalik  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  masih dengan jelas terbentuk pada permukaan lapisan  $\text{FeAl}$ . Keberadaan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pada baja lapis Al meningkatkan konstanta laju kinetika melalui peningkatan ketebalan lapisan oksida dan pembentukan Al-sulfida pada lapisan intermetalik terluar. SEM pada penampang permukaan spesimen yang terkorosi (Gb. 5b), menunjukkan bahwa semakin lama waktu ekpos, semakin tebal lapisan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Hasil ini juga terbukti dari SEM pada permukaan baja lapis Al yang telah dioksidasi selama 49 jam (Gb. 6c). Sebagaimana diketahui bahwa titik cair  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  adalah  $884\text{ }^\circ\text{C}$ , yang jauh lebih tinggi daripada temperatur pengujian dalam penelitian ini. Kemungkinan pembentukan aluminium sulfida dan oksida besi, adalah sulit pada kondisi pengujian ini, karena deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pada permukaan baja tidak mencair. Deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pada permukaan baja dapat berfungsi sebagai reagen dan sumber sulfur dalam reaksi dengan aluminium. Reaksi yang mungkin terjadi adalah:



Buscaglia dkk (1990) telah mempelajari perilaku korosi panas besi murni dengan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pada temperatur lebih rendah dari titik cair  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Hasil menunjukkan bahwa partikel sulfat

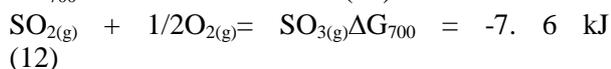
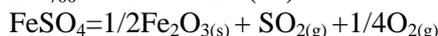
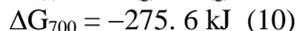
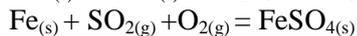
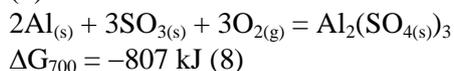
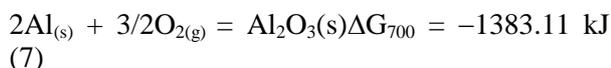
terlarut akan terpenetrasi ke dalam matriks oksida ketika oksidasi berlangsung lama, dan dekomposisi  $\text{Na}_2\text{SO}_{4(s)}$  akan terjadi jika tekanan parsial oksigen mengalami penurunan karena dikonsumsi untuk membentuk oksida logam, maka  $\text{Na}_2\text{O}$  yang terbentuk (Pers. 6) akan menjaga kesetimbangan eutektik  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Sebagaimana telah diungkapkan oleh Shi (1993) keberadaan eutektik  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O}$  menurunkan titik cair sekitar  $550\text{ }^\circ\text{C}$ . Kondisi eutektik  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{O}$  dipercaya lebih kuat mendukung dalam pembentukan aluminium sulfida pada lapisan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



**Gambar 6.** SEM permukaan baja lapis Al yang dioksidasi pada  $700\text{ }^\circ\text{C}$  selama 49 jam dalam lingkungan (a) udara, (b)  $\text{NaCl}$  dan (c)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Disamping itu juga, hasil difraksi X-ray menunjukkan fakta bahwa  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  masih terdeteksi pada permukaan baja lapis Al yang telah dioksidasi selama 9 jam (Gb.4). Oleh

karena itu, proses dekomposisi akan merupakan sumber sulfur untuk pembentukan Al-sulfida pada permukaan lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ . Reaksi-reaksi yang mungkin terjadi dimana baja lapis Al dengan deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  teroksidasi, dijabarkan pada Persamaan (7) sampai (12) sebagai berikut:



Selain itu, analisis EDS pada lapisan terluar penampang permukaan baja lapis Al yang dioksidasi selama 49 jam (Gb. 5b), menunjukkan konsentrasi sulfur 9.21 wt.%. Bila tekanan parsial sulfur cukup besar di atmosfer, yang dihasilkan dari Persamaan (6), (11) dan (12) pada temperatur 700 °C, maka tekanan parsial oksigen ( $p\text{O}_2$ ) dan sulfur ( $p\text{SO}_3$ ), masing-masing adalah  $9.5 \times 10^{-3}$  atm dan  $9.9 \times 10^{-4}$  atm (Niu dkk 1994). Selanjutnya sulfur yang dilepaskan ke atmosfer dan kemudian bersama oksigen bereaksi membentuk  $\text{Al}_2(\text{SO}_{4(s)})_3$  (Persamaan 8). Sulfur yang terlarut dalam lapisan alumina akan menghasilkan cacat intertisi. Kemudian difusi sulfur melalui aluminium oksida ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) akan menghasilkan peningkatan dalam cacat kekosongan  $\text{Al}^{3+}$ . Proses ini sangat memungkinkan terjadi dibandingkan proses pembentukan lapisan alumina seperti yang dijabarkan dalam Persamaan (7), berdasarkan tinjauan dari proses termodinamika. Akhirnya, sulfur masuk ke dalam lapisan intermetalik  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$ , kemudian reaksi terjadi antara sulfur dan aluminium mengikuti Persamaan (9) untuk membentuk  $\text{Al}_2\text{S}_3$  karena tekanan parsial sulfur cukup tinggi untuk membentuk senyawa ini. Konsentrasi sulfur menurun ke tingkat yang lebih rendah (0.12 wt.%) yang terdeteksi melalui EDS pada lapisan  $\text{Fe}_2\text{Al}_5 + \text{FeAl}_2$  dan pada lapisan  $\text{FeAl}$ , sulfur tidak ditemukan keberadaannya (0 wt.%) yang dilakukan pada penampang permukaan Gambar 5b.

SEM morfologi pada permukaan baja lapis Al yang dioksidasi selama 49 jam menunjukkan sebagian permukaan yang berwarna gelap dan tebal adalah  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Gb. 6a). Nampak jelas diamati pada Gambar 6a, bahwa pertumbuhan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mengikuti butir kristal. Tingginya konsentrasi Fe

(26.28 wt.%) dalam lapisan oksida terluar menunjukkan memang benar Fe berdifusi keluar melalui lapisan alumina karena Al mengalami deplesi konsentrasi 14.45 wt.%. Tingginya tekanan parsial sulfur dan oksigen di atmosfer, selanjutnya reaksi terjadi mengikuti Persamaan (10), dimana  $\text{FeSO}_4$  terbentuk. Karena rendahnya energi aktivasi  $\text{FeSO}_4$  ( $\Delta G_{700} = -7.2 \text{ kJ}$ ), memungkinkan  $\text{FeSO}_4$  mudah terdisosiasi membentuk  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dan melepaskan gas  $\text{SO}_2$  dan  $\text{O}_2$  kembali ke atmosfer (Pers. 11). Gas sulfur dan oksigen tersebut akhirnya membentuk gas  $\text{SO}_3$  (Pers. 12). Reaksi ini terus berlanjut hingga pembentukan oksida kaya besi dan Al-sulfida mengakibatkan degradasi lapisan protektif  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan gagal dalam melindungi substrat baja dari proses oksidasi pada 700 °C.

## Kesimpulan

Beberapa kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah:

1. Keberadaan deposit  $\text{NaCl}$  dan  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pada permukaan baja AISI 1020 masuk ke dalam proses korosi panas dapat mempercepat proses oksidasi. Namun dengan pelapisan Al-celup panas pada permukaan baja, konstanta laju kinetika ( $k_p$ ) dapat diturunkan sebesar satu sampai tiga order lebih rendah.
2. Vaporisasi yang terjadi pada  $\text{AlCl}_3$  dan  $\text{FeCl}_3$  dipercaya mempengaruhi kinetika oksidasi baja lapis Al yang berkontribusi terhadap penurunan berat spesimen bila oksidasi diperlama lebih 9 jam.
3. Lapisan protektif  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pada permukaan baja dirusak oleh kehadiran klor melalui pembentukan  $\text{AlCl}_3$  dan  $\text{FeCl}_3$ , sedangkan kehadiran sulfur dari deposit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  memicu pembentukan aluminium-sulfida ( $\text{Al}_2\text{S}_3$ ), yang kemudian memicu pembentukan oksida kaya besi ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
4. Aluminium yang terdepleksi ke level yang rendah menyebabkan Fe berdifusi keluar melalui butir kristal dimana pertumbuhan  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dipercepat oleh pembentukan  $\text{Al}_2\text{S}_3$  pada permukaan lapisan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

## Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kementerian Riset dan Teknologi Republik Indonesia atas dukungan dana penelitian melalui Insinasi Ristek 2013 dengan nomor kontrak: 66/SEK/INSINAS/PPK/I/2013.

## Referensi

Qiao, L. & Huang, Y.L. Stress corrosion cracking of AISI 321 stainless steel in acidic chloride solution, *Materials Science*, Vol. 25, 47–51 (1998)

Zehbour, P. Almeida, N.L., Sousa, R.M.F. Pimenta, G. S. & Marques, L.B.S. Corrosion of carbon steel pipes and

- tanks by concentrated sulfuric acid: A Review, *Corrosion Science*, Vol. 58, 1–11(2012)
- Shi, L. Accelerated oxidation of iron induced by  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  deposits in oxygen at 750 °C, new type low- temperature hot corrosion, *Oxidation Metals*, Vol. 40(1/2), 197–211(1993)
- Wang, C.J. Lee, J.W. & Twu, T.H. Corrosion behaviors of low carbon steel, SUS310 and Fe-Mn-Al alloy with hot-dipped aluminum coatings in NaCl-induced hot corrosion, *Surface Coating Technology*, Vol. 163-164, 37–43(2003).
- Tsaur, C.C., Rock, J.C., Wang, C.J. & Su, Y.H. The hot corrosion of 310 stainless steel with pre-coated NaCl/ $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mixtures at 750 °C, *Materials Chemistry Physics*, Vol. 89, 445–453(2005).
- Ravindra, K., Tewari, V.K. & Prakash, S. Studies on hot corrosion of the 2.25 Cr–1Mo boiler tube steel and its weldments in the molten salt  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ –60 pct  $\text{V}_2\text{O}_5$  environment, *Metallurgical Materials Transaction A*, Vol. 28, 24–27(2007)
- Wang, C.J. & Badaruddin, M., The dependence of high temperature resistance of aluminized steel exposed to water-vapour oxidation, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) pp. 1200–1205.
- Badaruddin, M., Suharno & Hanif, A.W. Isothermal oxidation behavior of aluminized AISI 1020 steel at the temperature of 700 °C, *Proceeding Seminar Nasional Tahunan Teknik Mesin XI*, Vol. 1(1), 1439–1444(2012)
- Chen, S.M. & Wang, C.J. The high-temperature oxidation behavior of hot-dipping Al–Si coating on low carbon steel, *Surface Coating Technology*, Vol. 200, 6601–6605 (2006)
- Lee, K.S. Oh, K.H. Park, W.W. & Ra, R.Y. Growth of alumina oxide film in high temperature oxidation of Fe–20Cr–5Al alloy thin strip, *Scripta Materialia*, Vol. 39(8), 1151–1155(1998)
- Speight, J.G., *LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY*, 16<sup>th</sup> Ed. MCGRAW-HILL, 18–56(2002)
- Kobayashi, S. & Yakou, T. Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment, *Materials Science Engineering A*, Vol. 338, 44–53 (2002)
- Buscaglia, V. Nanni, P. & Bottino, C. The mechanism of sodium sulphate-induced low temperature hot corrosion of pure iron, *Corrosion Science*, Vol. 30(4–5), 327–349(1990).
- Niu, Y. Gesmundo, F. Viani, F. & Wu, W. The corrosion of  $\text{Ni}_3\text{Al}$  in a combustion gas with and without  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -NaCl deposits at 600-800 °C, *Oxidation Metals*, Vol. 42(3/4), 265–284(1994)