

PENGARUH ION KLORIDA DAN ION SULFIDA PADA KOROSI KUNINGAN

EKAJUNAI DI

Program Studi Pendidikan Kimia FKIP Universitas Mataram

Abstrak: *Runner* turbin adalah salah satu komponen penting pada Pembangkit Listrik Tenaga Air (PLTA). Komponen ini terbuat dari campuran logam Cu-37Zn yang dalam bekerjanya selalu berkontak dengan air sehingga berpeluang besar mengalami korosi. Kualitas air yang digunakan untuk menggerakkan *runner* sangat berperan dalam proses terjadinya korosi, terutama bila mengandung ion-ion agresif korosi seperti ion klorida dan ion sulfida. Penentuan laju korosi Cu-37Zn dilakukan secara elektrokimia dengan menggunakan teknik *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa laju korosi Cu-37Zn akan meningkat dengan penambahan ion klorida sampai 78 ppm dan ion sulfida sampai 15 ppm dalam larutan uji.

Kata kunci: *Runner*, Cu-37Zn, EIS

THE INFLUENCE OF CHLORIDE AND SULFIDE IONS ON CORROSION OF BRASS

Abstract: *Runner* turbine is one of the important components at Hydro Electric Power Plan (HEPP). The component was made from alloy of Cu-37Zn and always contacts mechanically with water, therefore it was potentially corroded. The quality of the operating water has an important role on corrosion process, particularly when it contains aggressively corrosive ions such as chloride and sulfide ions. The rates of corrosion of Cu-37Zn were determined by using *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) technique. The obtained results were indicated that the corrosion rate of Cu-37Zn will increase with addition of chloride ion to 78 ppm and sulfide ion to 15 ppm in solution test.

Keyword: *Runner*, Cu-37Zn, EIS

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan energi khususnya bagi Indonesia semakin meningkat bahkan cenderung mengalami krisis. Saat ini telah dilakukan berbagai terobosan untuk mencari sumber energi alternatif guna memenuhi kebutuhan masyarakat. Pembangkit Listrik Tenaga Air (PLTA) sebagai salah satu sumber pembangkit tenaga listrik memiliki peranan yang sangat penting dalam menyediakan energi listrik. Oleh karena itu setiap komponen yang terdapat dalam mesin pembangkit listrik harus mendapatkan perawatan dan pemeliharaan guna menghindari hal-hal yang tidak diinginkan seperti macetnya generator, rusaknya turbin, yang dapat menyebabkan pembangkit berhenti beroperasi dan akan mengganggu ketersediaan pasokan aliran listrik. Bagi masyarakat dan perusahaan yang memperoleh sumber energi listriknya dari PLTA, adanya gangguan pasokan aliran listrik tersebut dapat menimbulkan kerugian akibat berhentinya beroperasi mesin produksi yang berarti akan ada kerugian baik materi maupun waktu produksi. Salah satu komponen yang vital pada PLTA adalah *runner* turbin yang berfungsi untuk menggerakkan generator pembangkit listrik pada PLTA, karena *runner* pada turbin selalu kontak dengan air maka peluang untuk terjadinya korosi sangat besar.

Korosi didefinisikan sebagai berkurangnya kualitas suatu material (biasanya berupa logam atau campuran logam) sebagai akibat adanya interaksi dengan lingkungannya yang berlangsung secara berangsur-angsur yang dapat terjadi akibat interaksi secara fisika, kimia atau adanya pengaruh makhluk hidup (mikroorganisme) [1].

Pada umumnya korosi pada logam disebabkan oleh proses elektrokimia yang terjadi pada permukaan logam dan atau pada antarmuka logam/larutan. Dalam sel korosi, logam yang terkorosi mengalami reaksi oksidasi (berlaku sebagai anoda, logam melarut menjadi ion-ion atau menjadi lapisan oksida/senyawa lain yang tidak larut) dan zat lain dari lingkungannya mengalami reduksi (sebagai katoda yang menerima elektron yang dilepaskan logam). Reaksi redoks yang berlangsung secara spontan dalam sistem tersebut dimungkinkan karena terbentuknya sirkuit tertutup hubungan pendek dengan adanya penghubung listrik antara anoda dan katoda. Penghubung listrik tersebut berupa penghantar elektrolitik dan penghantar elektronik.

Munculnya gejala korosi sebagai akibat pengaruh lingkungan pada material *runner* turbin sangat menarik untuk dipelajari, karena informasi tentang korosi yang terjadi pada material tersebut masih sangat sedikit. Berdasarkan

hasil uji komposisi sampel paduan logam bahan konstruksi runner turbin (bekas pakai di salah satu PLTA) diperoleh komposisi paduan logamnya terdiri atas: Cu 62,79% dan Zn 37,17% sedangkan unsur lainnya sangat kecil (<0,04%). Paduan campuran logam dengan komposisi tersebut sering disebut sebagai material "kuningan" (*brass*) yang selanjutnya disebut sebagai Cu-37Zn. Dari beberapa literatur diketahui bahwa material dengan kandungan Cu cukup besar termasuk campuran logam dengan ketahanan korosi sangat tinggi.

Berkaitan dengan gejala korosi yang terjadi pada runner turbin, masalah kualitas air pada PLTA menjadi salah satu faktor yang sangat menentukan proses terjadinya korosi pada runner turbin. Hal ini terutama pada air yang kontak langsung dengan runner turbin mengandung ion-ion agresif korosi yang dapat menjadi pemicu terjadinya korosi seperti ion klorida dan ion sulfida. Menurut Macdonald *et al.* dalam Rahmouni *et al.* [2] menyatakan bahwa dalam medium klorida kehadiran ion sulfida akan mempercepat laju korosi campuran logam Cu-Ni. Hal yang sama juga diungkapkan oleh Gudas dan Hack dalam Rahmouni *et al.* [2] yang menyatakan bahwa campuran logam Cu-10Ni memiliki ketahanan korosi yang sangat baik pada medium air laut tanpa kehadiran ion sulfida tetapi ketika ion sulfida 0,01 ppm ditambahkan dalam medium air laut, laju korosi pada campuran logam Cu-10Ni menunjukkan hasil yang sangat signifikan. Fakta yang lain juga ditunjukkan pada logam Cu dan campurannya dimana pada logam kuningan (campuran logam Cu dan Zn) mengandung lebih dari 15% seng adalah adanya peluruhan seng (*dezincification*) sebagai akibat adanya pengaruh lingkungan yang mengandung sulfida yang tinggi. Proses hilangnya seng biasanya dipercepat oleh tingginya temperatur dan naiknya kandungan klorida [3].

Untuk mengetahui perilaku dan laju korosi yang terjadi pada logam Cu-37Zn dapat dilakukan dengan teknik *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS). Spektroskopi Impedansi Elektrokimia merupakan suatu teknik eksperimental elektrokimia yang memiliki peranan khusus dalam kajian korosi karena perilaku korosi merupakan proses elektrokimia. Keuntungan yang diperoleh dengan pengukuran menggunakan teknik EIS adalah dapat menentukan sejumlah parameter yang berkaitan dengan kinetika elektrokimia, termasuk didalamnya tahanan polarisasi (R_p), tahanan larutan (R_s), kapasitansi lapisan rangkap (*double layer*), (C_{DL}). Karena besarnya arus korosi (i_{corr}) berbanding lurus dengan laju korosi, maka berdasarkan Persamaan Stern-Geary yang memberikan kaitan langsung antara arus korosi keadaan mantap dan tahanan searah yang melewati antarmuka :

$$i_{corr} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303 (\beta_a + \beta_c)} \frac{1}{R_p} \quad (1)$$

β_a dan β_c adalah tetapan-tetapan Tafel berturut-turut untuk bagian reaksi anodik dan bagian reaksi katodik, dan R_p adalah tahanan polarisasi ($\Omega \cdot cm^2$). Ungkapan Persamaan 1. menunjukkan bahwa besarnya laju korosi akan berbanding terbalik dengan besarnya tahanan polarisasi (R_p) permukaan material uji.

Inti dari pendekatan dengan teknik pengukuran spektroskopi impedansi elektrokimia berdasarkan pengertian bahwa : arus listrik yang mengalir melintasi suatu antarmuka logam dan larutan dipandang sebagai bagian dari reaksi elektrokimia yaitu proses transfer muatan dan bagian dari proses yang membentuk antarmuka bermuatan. Oleh karena itu suatu sistem antarmuka elektroda / larutan dapat dipandang sebagai susunan komponen listrik yang terdiri atas sejumlah resistor dan kapasitor listrik. Gambar 1. menggambarkan model sirkuit sistem elektrokimia logam yang tercelup dalam larutan elektrolit. Gambar 1.(a) menunjukkan pada antarmuka logam dengan larutan terdapat tahanan polarisasi, R_p , sedangkan pada Gambar 1.(b) menunjukkan adanya hambatan transfer muatan, R_{ct} , dan hambatan difusi, R_d , paralel dengan lapisan rangkap listrik yang dinyatakan oleh adanya kapasitansi lapis rangkap, C_{DL} dan secara seri dengan hambatan listrik larutan yang dinyatakan sebagai R_s . Spektrum EIS berupa alunan Nyquist terlukiskan di bawah masing – masing sirkuit ekuivalen.

Alunan Nyquist merupakan diagram datar impedansi kompleks yang mengalurkan komponen impedansi imajiner (Z_{im}) terhadap komponen impedansi nyata (Z_{real}). Untuk suatu antarmuka situasi elektrokimia paling sederhana dengan tahanan polarisasi, terdiri atas proses pemindahan muatan dan kapasitansi lapisan rangkap listrik.

Besarnya impedansi total diungkapkan dengan Persamaan 2.

$$Z = \frac{R}{1 + 2\omega^* C^2 R^2} - \frac{j\omega^* C R^2}{1 + 2\omega^* C^2 R^2} \quad (2)$$

dengan $j = (-1)^{1/2}$, ω^* , adalah frekuensi pada maksimum setengah lingkaran pada Gambar 1.(a), dan C, adalah kapasitansi yang diturunkan dari nilai maksimum impedansi imajiner dengan ungkapan :

$$C = \frac{1}{4 \pi f Z_{im \text{ maks}}} \quad (3)$$

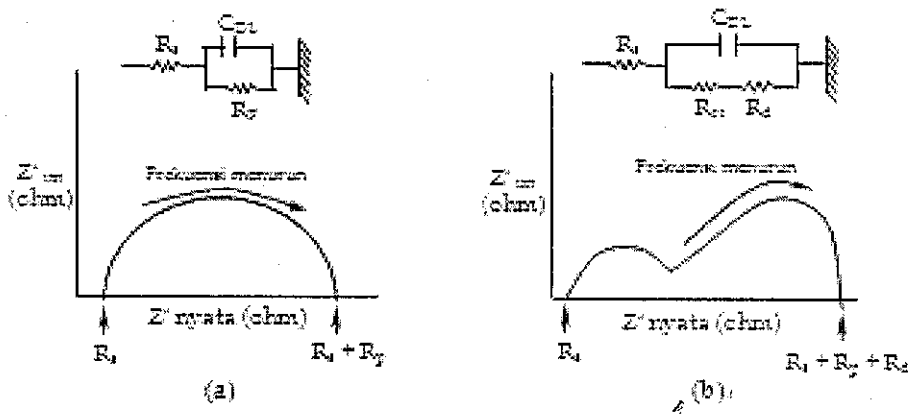
dengan f adalah frekuensi dalam hertz.

Dengan demikian teknik spektroskopi impedansi elektrokimia merupakan suatu cara penentuan laju korosi yang sangat baik karena dapat menentukan sejumlah parameter yang berkaitan dengan kinetika elektrokimia termasuk didalamnya tahanan polarisasi (R_p), tahanan larutan (R_s), kapasitansi lapisan rangkap (*double layer*), (C_{DL}).

Dengan latar belakang permasalahan di atas, penelitian ini bertujuan untuk mengetahui laju korosi yang terjadi pada material runner turbin terutama yang disebabkan oleh keberadaan ion klorida dan ion sulfida pada lingkungan sekitar PLTA. Hasil penelitian ini diharapkan dapat memberikan gambaran mengenai proses korosi pada logam Cu-37Zn yang digunakan sebagai material runner turbin.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Dalam penelitian ini, Penentuan laju korosi dilakukan dengan teknik *Electrochemical Impedance Spectroscopy* (EIS) menggunakan elektroda kerja berbentuk lempeng.



Gambar 1. (a). Spektrum EIS alunan Nyquist untuk reaksi antarmuka yang dikendalikan oleh hambatan perpindahan muatan listrik, dan (b). Alunan Nyquist untuk reaksi antarmuka yang dikendalikan proses difusi [1].

2.1. Bahan Material Uji

Logam material *runner* turbin dengan komposisi kimia: Cu 62,79% dan Zn 37,17% (Cu-37Zn) disebut sebagai elektroda kerja yang dibuat dengan luas permukaan kontak dengan larutan uji sebesar 0,92 cm². Pada saat akan digunakan untuk pengukuran elektrokimia, permukaan elektroda kerja dihaluskan dengan ampelas silikon karbida (SiC) 1000 grit, kemudian dicuci dengan aqua demineralisasi (DM) dan aseton.

2.2. Larutan Uji

Larutan uji dibuat dengan melarutkan padatan kristal kalsium nitrat (*p.a*), kristal natrium klorida (*p.a*), kristal natrium sulfat hidrat (*p.a*) dalam aqua demineralisasi (DM) yang telah dimurnikan (berdaya hantar lebih besar atau sama dengan 10 μS/cm dan pH 6,75 ± 0,5). Gas CO₂ dengan kemurnian 99,9%, digunakan sebagai gas pengusir oksigen terlarut dan penjenruh larutan dengan cara *bubling* secara terus menerus ke dalam larutan uji sebelum dan selama waktu pengukuran.

2.3. Penentuan Laju Korosi

Untuk mengetahui pengaruh keberadaan ion klorida dan ion sulfida terhadap laju korosi Cu-37Zn dilakukan pengukuran dan pengujian laboratorium dengan memvariasi konsentrasi NaCl dan ion sulfida.

Untuk menentukan pengaruh ion klorida terhadap laju korosi pada *runner* turbin, diamati dengan memvariasikan konsentrasi larutan NaCl dengan konsentrasi larutan kalsium nitrat, Ca(NO₃)₂ tetap = 5,3 ppm. Pengaruh konsentrasi larutan NaCl diamati dengan pengukuran menggunakan metoda EIS dengan konsentrasi larutan NaCl divariasikan (ppm) : 53, 73, 78, 83, 88, 90, 93 dan 98, pada suhu 25 ± 1°C jenuh gas CO₂.

Setelah diperoleh laju korosi optimum pengaruh konsentrasi larutan NaCl kemudian dilanjutkan dengan penentuan pengaruh konsentrasi ion sulfida terhadap laju korosi pada *runner* turbin diamati dengan memvariasikan konsentrasi ion sulfida (ppm) : 5, 10, 15, 20 dan 25 pada

suhu 25 ± 1°C jenuh gas CO₂. Daya hantar larutan-larutan tersebut diukur dengan menggunakan IonCheck 65 buatan Analytical Radiometer.

III. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

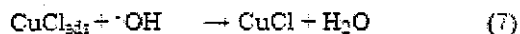
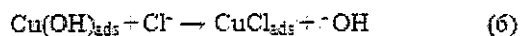
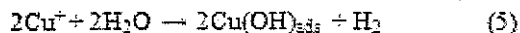
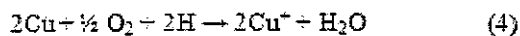
Untuk mengetahui perilaku korosi logam Cu-37Zn yang disebabkan keberadaan ion klorida (sebagai larutan NaCl) dan ion sulfida, dilakukan pengukuran impedansinya pada berbagai variasi konsentrasi ion-ion tersebut. Untuk larutan NaCl, variasi konsentrasinya dimulai dari 53 ppm sampai 98 ppm. Pada rentang variasi konsentrasi tersebut diperoleh konsentrasi paling korosif untuk larutan NaCl adalah 78 ppm (setara dengan 47,3 ppm ion klorida). Sedangkan untuk ion sulfida, variasi konsentrasinya dimulai dari 5 ppm sampai 25 ppm. Hasil yang diperoleh pada rentang variasi konsentrasi tersebut menunjukkan bahwa konsentrasi ion sulfida paling korosif adalah 15 ppm. Penentuan besarnya konsentrasi paling korosif ion-ion tersebut terhadap logam Cu-37Zn dilakukan berdasarkan besarnya tahanan polarisasi (Rp) permukaan logam. Jika nilai tahanan polarisasinya (Rp) besar berarti laju korosinya rendah, namun sebaliknya jika nilai tahanan polarisasinya (Rp) kecil berarti laju korosinya akan tinggi.

3.1. Pengaruh ion klorida terhadap Laju korosi Cu-37Zn

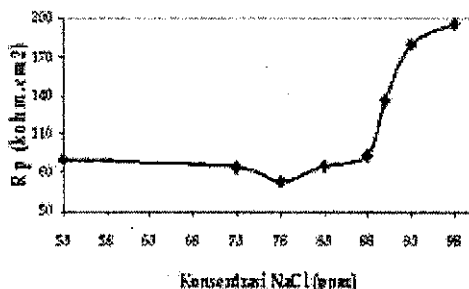
Perilaku korosi suatu logam (Cu-37Zn) akan sangat bergantung pada komposisi anion dari elektrolit dalam larutan. Dalam larutan yang mengandung ion klorida (Cl⁻), logam dapat mengalami kerusakan akibat korosi setempat [4], karena ion klorida (Cl⁻) merupakan ion yang agresif yang menyebabkan pecahnya selaput pasif protektif dan menimbulkan serangan korosi setempat pada potensial di atas potensial korosi sumuran [1].

Data hasil pengukuran impedansi larutan NaCl (ion klorida) terhadap korosi logam Cu-37Zn yang disajikan pada Tabel 1. dan Gambar 2, memperlihatkan bahwa tahanan (Rp) permukaan logam semakin menurun dengan meningkatnya konsentrasi NaCl sampai konsentrasi 78 ppm (sebanding dengan ion klorida ~ 47,3 ppm) yang berarti laju korosi material *runner* turbin semakin meningkat. Meningkatnya

laju korosi pada material *runner* turbin menunjukkan adanya proses pelarutan Cu oleh ion klorida dalam larutan membentuk produk korosi, CuCl. Adapun tahapan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Ketika konsentrasi NaCl ditambahkan lagi (> 78 ppm), tahanan polarisasi (R_p) pada permukaan logam cenderung meningkat, hal ini mengindikasikan bahwa produk korosi berupa CuCl hasil pelarutan logam Cu oleh ion klorida akan menempel pada permukaan logam membentuk lapisan tipis sehingga dapat menghalangi proses korosi lebih lanjut pada permukaan material uji [5].

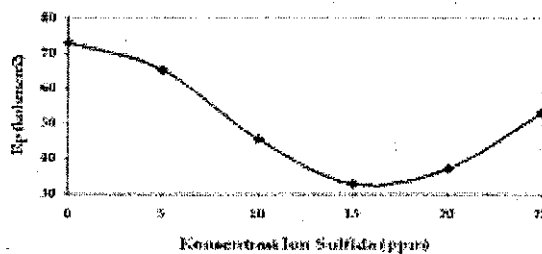
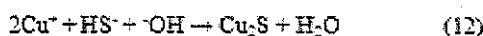


Gambar 2. Pengaruh penambahan ion klorida terhadap laju korosi Cu-37Zn

3.2. Pengaruh Ion Sulfida terhadap Laju Korosi Cu-37Zn

Berdasarkan data hasil pengukuran impedansi terhadap logam Cu-37Zn yang disajikan pada Tabel 2. dan Gambar 3, menunjukkan bahwa semakin tinggi konsentrasi ion sulfida dalam larutan uji, laju korosi logam Cu-37Zn juga akan semakin tinggi. Kenyataan ini dapat dilihat dari besarnya tahanan polarisasi (R_p) permukaan logam yang semakin menurun dengan meningkatnya konsentrasi ion sulfida (sampai 15 ppm).

Efek ion sulfida akan mulai melemah terhadap laju korosi Cu-37Zn dalam larutan uji ketika konsentrasi ion sulfida lebih besar dari 15 ppm (tahanan polarisasi permukaan logam semakin meningkat). Hal ini disebabkan oleh mulai terbentuknya produk korosi Cu_2S hasil pelarutan Cu oleh ion sulfida yang stabil dan akan menempel pada permukaan elektroda membentuk lapisan tipis yang dapat menghalangi proses korosi lebih lanjut meskipun konsentrasi ion sulfida ditambahkan lagi (> 15 ppm). Adapun tahapan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut :



Gambar 3. Pengaruh penambahan ion sulfida terhadap laju korosi Cu-37Zn

Fakta lain yang dapat diterangkan adalah besarnya nilai OCP yang menjadi lebih negatif dengan meningkatnya konsentrasi ion sulfida yang ditambahkan pada larutan uji. Indikasi ini menunjukkan bahwa ion sulfida akan meningkatkan proses pelarutan anodik logam Cu dari pada penurunan reaksi katodiknya.

Fakta ini sejalan dengan hasil pengukuran yang dilakukan oleh Gudas dan Hack (1979) dalam Rahmouni *et al.* [2] yang menunjukkan bahwa keberadaan ion sulfida dapat meningkatkan laju korosi yang signifikan pada campuran tembaga (Cu-10Ni). Kehadiran ion sulfida 0,01 ppm, mampu memperlemah ikatan antara Cu dan O atau Cu dengan (OH) yang mengakibatkan laju korosi logam Cu akan semakin cepat, karena ikatan logam Cu dengan ion sulfida dapat membentuk $\text{Cu}(\text{H}_2\text{S})_{\text{ads}}$ kompleks atau pembentukan ikatan logam Cu dan ion sulfida [2]. Fakta ini diperkuat dengan hasil penelitian yang sudah dilakukan oleh Rahmouni *et al.* [2] pada medium 3% NaCl yang menunjukkan bahwa laju korosi logam Cu akan semakin meningkat dengan penambahan ion sulfida sampai 10 ppm.

IV. KESIMPULAN

Kesimpulan dari penelitian ini adalah:

1. Laju korosi material *runner* turbin (Cu-37Zn) akan semakin meningkat ketika larutan yang berkontak dengan material tersebut mengandung ion klorida dan ion sulfida.
2. Laju korosi Cu-37Zn akan semakin meningkat dengan penambahan ion klorida sampai 78 ppm NaCl (setara dengan ion klorida 47,3 ppm) dan adanya penambahan ion sulfida sampai 15 ppm.

DAFTAR PUSTAKA

[1] Bundjali, B., (2005), Perilaku dan Inhibisi Korosi Baja Karbon dalam Larutan Buffer Asetat, Bikarbonat – CO_2 , *Disertasi Departemen Kimia ITB*.
 [2] Rahmouni, K., Keddad, M., Srhiri, A., Takenouti, H., (2005), Corrosion of copper in 3% NaCl solution polluted by sulphide ions, *Corr. Sci.*, **47**, 3249–3266
 [3] Trethewey, K.R., Chamberlain, J. (1991), *Korosi*, Gramedia Pustaka Utama.
 [4] Yatiman, P., (2006), Mekanisme inhibisi benzotriazol pada korosi baja karbon dalam larutan NaCl dan atau natrium karbonat, *Disertasi Departemen Kimia ITB*
 [5] Antonijevic, M.M., Milic, S.M., Serbula, S.M., (2005), The influence of chloride ions and benzotriazole on the corrosion behavior of Cu37Zn brass in alkaline medium, *Electrochimica Acta*, **50**, 3693–3701