

Studi Pengaruh Pemanasan Setelah Anodisasi Pada Substrat Titanium Untuk Aplikasi Anoda *Mixed Metal Oxide*

Widyanto Bambang, Munthohar Akhmad, Arferiandi Yondha Dwika

Program Studi Teknik Material Institut Teknologi Bandung

Abstrak

Dalam sistem proteksi katodik *Impressed Current Cathodic Protection* (ICCP), anoda merupakan salah satu aspek yang paling penting. Jenis anoda yang banyak digunakan adalah anoda *Mixed Metal Oxide* (MMO) yang memiliki laju konsumsi yang rendah serta mampu menghasilkan arus proteksi yang besar. Sebelumnya, telah dilakukan penelitian mengenai MMO oleh Amini, Alisa dan Cendikia mengenai karakteristik dari anoda MMO yang ada di pasaran. Sedangkan penelitian yang dilakukan oleh Munthohar mengenai pembuatan anoda MMO dengan metode *electroplating* dengan substrat titanium dan menggunakan pelapis ruthenium dan iridium. Pada penelitian ini, difokuskan pada pembuatan anoda bersubstrat titanium yang dilapisi iridium. Substrat titanium dianodisasi dan divariasikan perlakuan panasnya, sehingga diharapkan membentuk lapisan oksida yang berpori. Pelapisan iridium dilakukan dengan metode *electroplating*. Morfologi permukaan hasil anodisasi dan *electroplating* dikarakterisasi menggunakan SEM. Komposisi lapisan oksida dikarakterisasi menggunakan XRD. Sifat elektrokimia lapisan dikarakterisasi menggunakan *potentiodynamic polarization* di lingkungan NaCl 3% dan H₂SO₄ 1 M. Keaktifan elektrokimia anoda MMO ditunjukkan dengan rendahnya nilai Tafel *slope* dari pengujian *potentiodynamic polarization*. Hasil pengujian *potentiodynamic polarization* spesimen yang dipanaskan setelah anodisasi, menghasilkan nilai Tafel *slope* di NaCl 0,192 dan di H₂SO₄ 0,2062 dan spesimen yang tidak dipanaskan setelah anodisasi menghasilkan Tafel *slope* di NaCl 0,23 dan di H₂SO₄ 0,2401, sehingga spesimen yang dipanaskan setelah anodisasi memiliki keaktifan elektrokimia yang lebih tinggi.

Kata kunci : proteksi katodik ICCP, titanium oksida, iridium oksida, anodisasi, elektroplating

Pendahuluan

Salah satu komponen penting dalam ICCP adalah anoda, yang sangat menentukan kinerja dari sistem ICCP. Saat ini, anoda jenis MMO (*Mixed Metal Oxide*) yang merupakan anoda dengan basis substrat titanium atau niobium yang dilapis

dengan logam dari golongan logam mulia seperti iridium dan ruthenium, merupakan jenis anoda yang banyak digunakan di pasaran. Kemampuan anoda MMO untuk menghasilkan arus proteksi yang besar dan laju degradasinya yang rendah,

menyebabkan penggunaan anoda ini menjadi sangat diminati. Di Indonesia, kebutuhan akan penggunaan anoda MMO masih dipenuhi oleh barang-barang impor, seperti dari Inggris, Cina dan Afrika Selatan. Oleh karena itu penelitian mengenai anoda MMO sangat penting untuk dilakukan dan dikembangkan agar kelak tercapai kemandirian industri anoda MMO Indonesia.

Beberapa penelitian sebelumnya telah dilakukan oleh Amini, Alisa dan Cendikia mengenai karakteristik dari anoda MMO yang ada di pasaran. Sedangkan penelitian yang dilakukan oleh Munthohar mengenai pembuatan anoda MMO dengan metode *electroplating* dengan menggunakan lapisan $\text{RuO}_2 - \text{TiO}_2$ dan $\text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$. Penelitian kali ini akan terfokus mengenai pengaruh pemanasan setelah anodisasi pada permukaan substrat titanium, kemudian dilapis dengan Iridium dengan metode *electroplating* sehingga diharapkan terbentuk lapisan $\text{IrO}_2 - \text{TiO}_2$ yang lebih baik dari percobaan Munthohar dan dapat meningkatkan keaktifan elektrokimianya.

Percobaan

Substrat titanium murni grade 2 dianodisasi dengan parameter-parameter yang mengacu pada percobaan Dawei Gong dkk [1], yaitu larutan HF 0,5 wt% dan

tegangan listrik 20 V. Waktu anodisasi dilakukan optimasi yaitu menjadi 45 menit. Setelah anodisasi, divariasikan perlakuan panasnya. Spesimen yang tidak dipanaskan setelah anodisasi diberi nama spesimen T-1. Spesimen lain dipanaskan di temperatur 500°C selama 2 jam, diberi nama T-2.

Setelah dilakukan anodisasi, kedua spesimen dilapis iridium dengan metode elektroplating. Larutan yang digunakan adalah sebagai berikut :

Tabel 1. Komposisi elektrolit proses *electroplating* [2]

Bahan	rumus kimia	tingkat kemurnian	jumlah
Iridium (III) chloride hydrate	$\text{IrCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Teknis. Ir content 60,3%	0,02 mol/L
Hidrogen peroksida	H_2O_2	Teknis	3 mL
Asam Oksalat	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Teknis	1 g

Kedua spesimen hasil elektroplating dipanaskan di temperatur 550°C selama 1 jam.

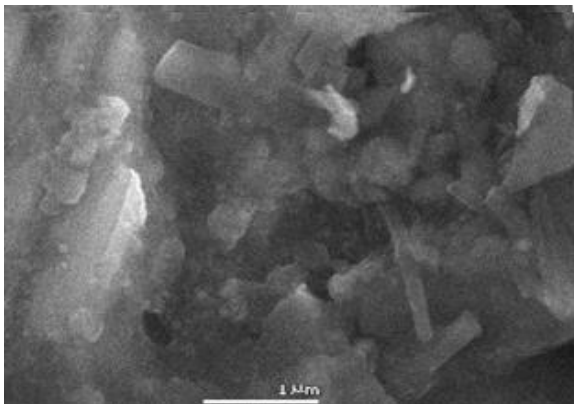
Pengamatan morfologi permukaan dilakukan menggunakan alat *scanning electron microscopy* (SEM) di Laboratorium Pusat Survei Geologi dengan perbesaran hingga 25000X dan SEM Philips XL20 di Laboratorium Teknik Material FTMD ITB dengan perbesaran 5000X. Komposisi senyawa pada lapisan dikarakterisasi

menggunakan alat *X-Ray Diffraction (XRD)* Philips PW1835 di laboratorium Teknik Pertambangan ITB. Keaktifan elektrokimia dari lapisan dikarakterisasi dengan pengujian polarisasi *potentiodynamic* di Laboratorium Konversi Elektrokimia Teknik Kimia ITB.

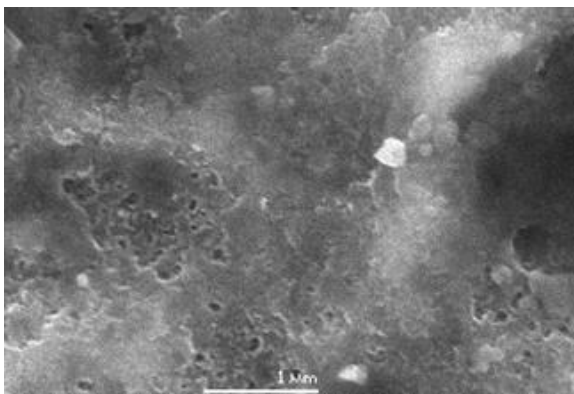
Hasil dan Pembahasan

Hasil Anodisasi

Hasil karakterisasi SEM dari percobaan anodisasi disajikan dalam gambar 1.



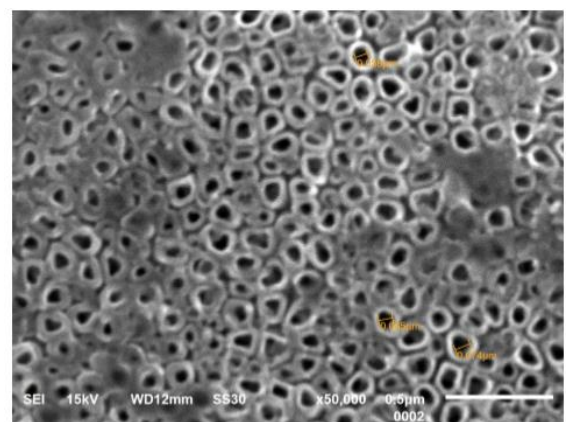
(a)



(b)

Gambar 1. Hasil SEM spesimen (a) anodisasi (b) setelah anodisasi dipanaskan pada $T=500^{\circ}\text{C}$

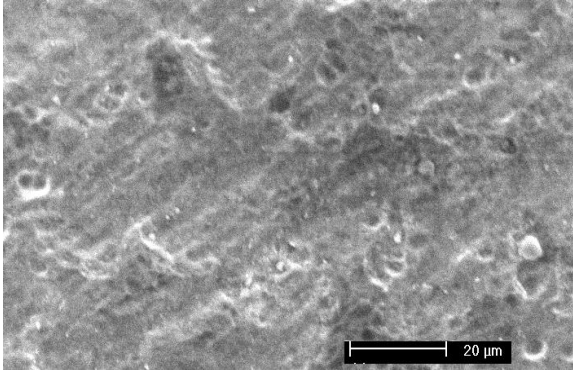
Pada spesimen yang dipanaskan setelah anodisasi, diharapkan terbentuk pori, namun pori yang terbentuk tidaklah secara seragam di seluruh permukaan spesimen. Diduga hal ini disebabkan penggunaan larutan HF saja tidaklah efektif dalam pembentukan titanium berpori karena laju pelarutan oksidanya lebih cepat daripada pembentukan porinya. Selain itu, pembersihan yang dilakukan kurang maksimal, sehingga masih ada lapisan oksida pada permukaan spesimen. Jika dibandingkan dengan percobaan Munthohar yang menggunakan larutan elektrolit $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{KF}$ dan dipanaskan pada temperatur 500°C , pori yang terbentuk lebih jelas seperti pada gambar berikut :



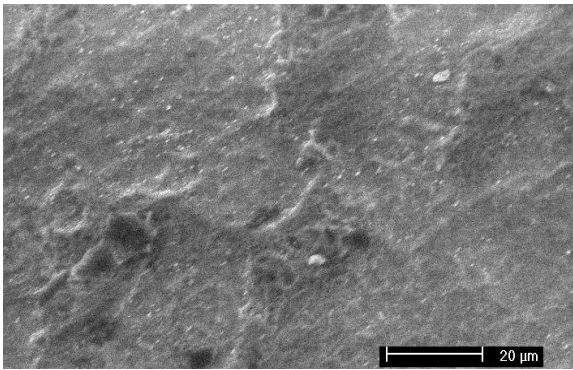
Gambar 2. Hasil SEM anodisasi dengan larutan elektrolit $\text{H}_3\text{PO}_4+\text{KF}$ [2]

Hasil Elektroplating Iridium

Hasil karakterisasi SEM dari percobaan elektroplating disajikan dalam gambar berikut :



(a)



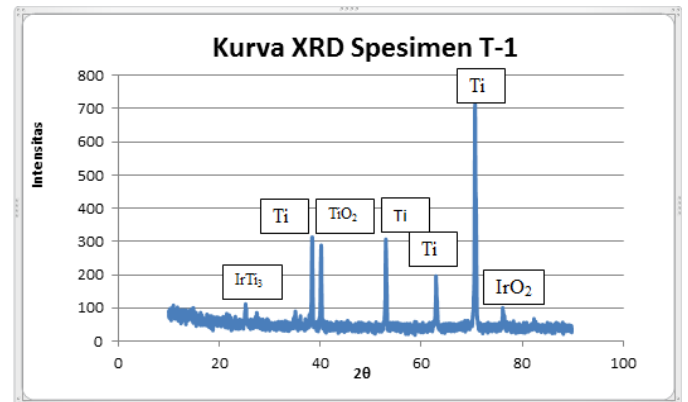
(b)

Gambar 3. Gambar SEM morfologi permukaan hasil *electroplating* spesimen (a) T-1 (b) T-2

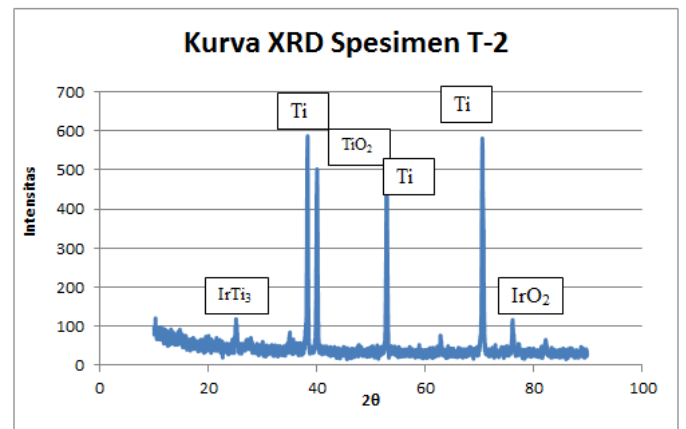
Deposit yang dihasilkan tidaklah terlalu merata di seluruh permukaan. Hal ini kemungkinan disebabkan rapat arus yang digunakan masih terlalu besar, yaitu 20 mA/cm², jika dibandingkan dengan percobaan Jin Hu [3] yang menghasilkan

rapat arus 0,16 mA/cm². Morfologi permukaan yang diinginkan adalah *mud* atau *crack*. Morfologi permukaan *mud* atau *crack* dapat meningkatkan luas permukaan dari lapisan sehingga diharapkan dapat meningkatkan keaktifan elektrokimianya.

Hasil percobaan elektroplating dikarakterisasi untuk mengetahui senyawa yang terbentuk di permukaan substrat. Gambar 4 menyajikan data karakterisasi XRD dari kedua spesimen hasil percobaan elektroplating



(a)



(b)

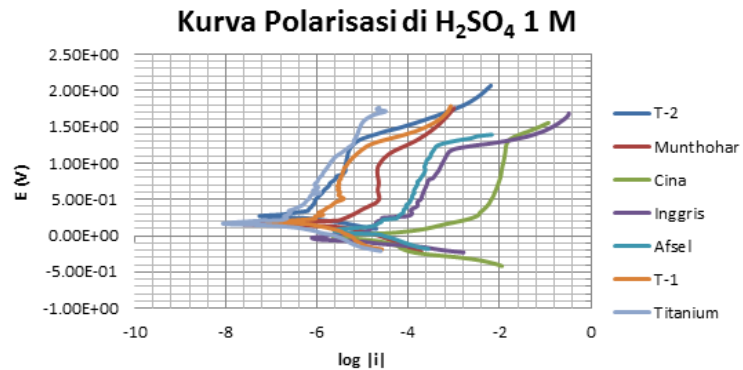
Gambar 4. Kurva XRD hasil *electroplating* spesimen (a) T-1 (b) T-2

Kedua spesimen menghasilkan lapisan IrO_2 dan TiO_2 . Lapisan TiO_2 yang bersifat pasif dapat melindungi substrat dari interaksi dengan lingkungannya sehingga mengurangi laju degradasinya. Sedangkan IrO_2 yang bersifat elektrokatalis [4], akan menghasilkan arus yang besar pada suatu potensial tertentu. Dalam dunia ICCP, hal ini akan mengkatalis terjadinya reaksi evolusi klorin atau oksigen di anoda, sehingga reaksi degradasi logam dapat ditekan [5].

Hasil Pengujian Polarisasi

Karakterisasi polarisasi dilakukan dengan metode *potentiodynamic polarization* di potensial -0,5 V hingga 1,5 V dengan *scan rate* 5 mV/s. Karakterisasi polarisasi ini dilakukan di dua lingkungan, yaitu H_2SO_4 1 M dan NaCl 3%. Dari pengujian polarisasi yang dilakukan, diperoleh kurva potensial, E, terhadap rapat arus logaritmik, $\log |i|$. Selain itu, diperoleh juga nilai Tafel slope pada potensial tertentu untuk menentukan keaktifan elektrokimia terhadap evolusi klorin atau oksigen. Dalam karakterisasi polarisasi ini, spesimen hasil percobaan akan dibandingkan performa keaktifannya dengan hasil percobaan Munthohar [2], dimana setelah anodisasi

spesimen dipanaskan di $T=800^\circ\text{C}$ kemudian dilapis Iridium, dan produk anoda MMO komersial dari Afrika Selatan, Cina dan Inggris [6]



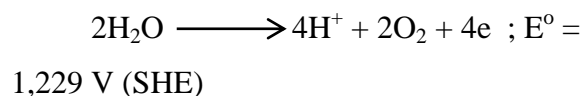
Gambar 5. Kurva pengujian polarisasi di lingkungan H_2SO_4 1 M

Hasil karakterisasi polarisasi dari kedua spesimen, jika dibandingkan dengan titanium yang tidak dilapis menunjukkan peningkatan dalam potensial korosinya, maupun arus korosinya. Hal ini menunjukkan bahwa dengan pelapisan Iridium dapat meningkatkan ketahanan korosi titanium di lingkungan H_2SO_4 . Lapisan IrO_2 yang bersifat konduktif juga mampu meningkatkan arus korosi dari titanium.

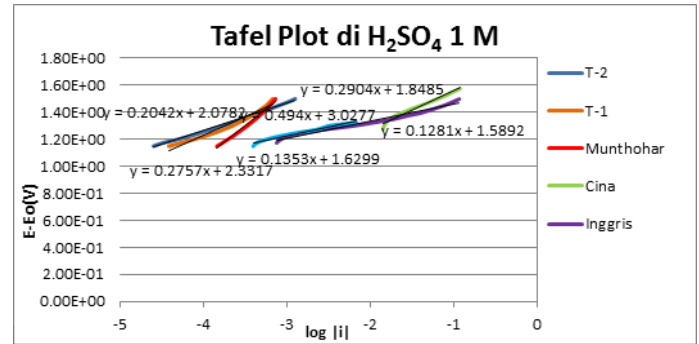
Spesimen T-2, yang dipanaskan setelah anodisasi menunjukkan kemampuan elektrokatalis, yang ditunjukkan oleh rendahnya nilai Tafel slope, lebih tinggi dari spesimen T-1. Hal ini diduga disebabkan kandungan IrO_2 yang lebih tinggi pada

spesimen T-2. IrO₂ yang bersifat konduktif akan menyebabkan spesimen T-2 lebih mudah dalam mengalirkan arus listrik. Kedua spesimen hasil percobaan juga memiliki potensial korosi yang lebih tinggi dari spesimen Munthohar dan juga produk komersil.

Keaktifan elektrokimia dapat ditunjukkan dengan penambahan arus yang besar saat terjadi peningkatan nilai overpotensial yang kecil. Hal ini ditunjukkan dengan semakin landainya nilai Tafel slope atau gradiennya semakin kecil. Dalam lingkungan H₂SO₄, anoda MMO diharapkan dapat mengkatalis terjadinya reaksi evolusi oksigen, sehingga reaksi pelarutan logamnya menjadi semakin kecil. Reaksi evolusi oksigen adalah sebagai berikut :



Dalam skala SCE, nilainya menjadi 0,988. Kenaikan arus yang tinggi pada overpotensial diatas 0,988 SCE, diduga mengindikasikan terjadinya evolusi oksigen.



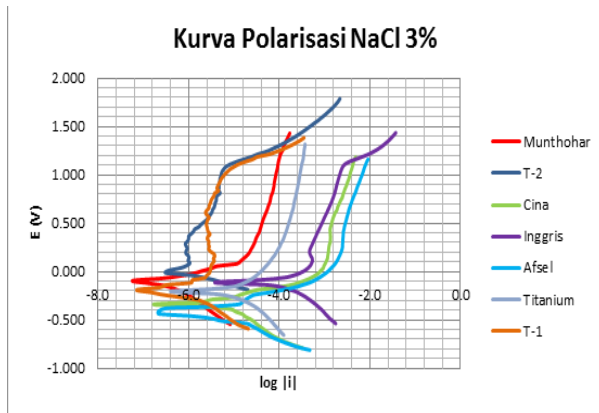
Gambar 6. Tafel Plot di H₂SO₄ 1 M

Tabel 2. Perbandingan performa spesimen percobaan dengan produk lain di lingkungan H₂SO₄ 1 M

Spesimen	E _{corr} (V)	I _{corr} (x10 ⁻⁷ A)	Tafel Slope
T-1	0,186	0,81	0,2401
T-2	0,268	0,56	0,2062
Munthohar	0,158	0,25	0,4076
Cina	-0,02	22,5	0,2904
Inggris	-0,03	7,6	0,1281
Afsel	0,6	23,2	0,1353
Titanium	0,16	0,087	-

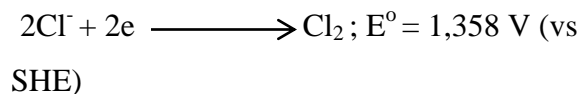
(31)

Nilai Tafel *slope* kedua spesimen lebih rendah dari percobaan Munthohar dan produk Cina, tetapi masih lebih tinggi dari produk Afrika Selatan dan Inggris. Sehingga dapat disimpulkan bahwa tingkat keaktifan elektrokimia kedua spesimen lebih tinggi dari percobaan Munthohar dan produk Cina, tetapi masih lebih rendah dari produk Inggris dan Afrika Selatan.



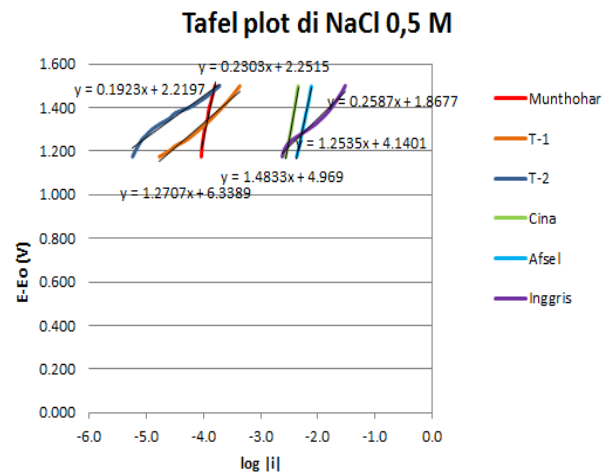
Gambar 7. kurva uji polarisasi di lingkungan NaCl

Pada pengujian polarisasi di lingkungan NaCl 3%, kedua spesimen percobaan memiliki nilai E_{corr} yang lebih tinggi daripada titanium. Tetapi ketika potensial terus dinaikkan, arus yang dihasilkan oleh kedua spesimen masih lebih kecil dibandingkan arus yang dihasilkan oleh titanium. Tetapi ketika potensial sudah lebih dari 1 V, kurva polarisasi yang dihasilkan oleh kedua spesimen mengalami pelandaian yang cukup signifikan. Hal ini menunjukkan kedua kurva mengalami peningkatan rapat arus yang besar ketika potensial sudah mencapai lebih dari 1 V. Sedangkan pada titanium terjadi pelandaian kurva pada potensial diatas 1 V. Pelandaian kurva diatas potensial 1 V diduga mengindikasikan telah terjadi evolusi klorin. Reaksi evolusi klorin adalah sebagai berikut :



Dalam skala SCE, evolusi klorin terjadi pada potensial 1,117 SCE. Evolusi klorin hanya ditunjukkan oleh kedua spesimen hasil percobaan dan produk Inggris. Sedangkan titanium, percobaan Munthohar, produk Afsel dan Cina tidak menunjukkan hal tersebut.

Keaktifan elektrokimia dari kedua spesimen hasil percobaan jika dibandingkan dengan produk lain ditunjukkan dalam Tafel slope berikut :



Gambar 8. Tafel Plot di lingkungan NaCl

Tabel 1 perbandingan performa di lingkungan NaCl 3%

spesimen	E_{corr} (V)	I_{corr} ($\times 10^{-7}$ A)	Tafel Slope
T-1	-0,19	0,71	0,23
T-2	-0,0128	3,09	0,192
Munthohar	-0,095	0,63	1,27
Cina	-0,49	63,1	1,483

Inggris	-0,35	8,31	0,259
Afsel	-0,43	44,6	1,253
Titanium	-0,2	11,2	-

Nilai Tafel *slope* kedua spesimen sudah lebih rendah dari percobaan Munthohar dan produk komersial yang lainnya, namun demikian arus yang dihasilkan oleh kedua spesimen hasil percobaan masih terlalu kecil, jika dibandingkan dengan produk komersil. Semakin kecil rapat arus yang dihasilkan, maka akan diperlukan ukuran anoda MMO yang semakin besar untuk dapat melindungi suatu struktur dengan metode ICCP. Berikut disajikan perbandingan rapat arus yang dihasilkan pada *overpotential* 1,5 V di tabel 4.

Berdasarkan tabel 4, terlihat rapat arus yang dihasilkan oleh kedua spesimen masih jauh lebih kecil dari produk komersial. Tetapi di lingkungan NaCl, kedua spesimen menghasilkan arus yang lebih besar dari percobaan Munthohar. Untuk lingkungan H₂SO₄, hanya spesimen T-2 saja yang menghasilkan rapat arus lebih besar dari percobaan Munthohar.

Tabel 2 Perbandingan rapat arus di *overpotential* 1,5 V

Lingkungan	spesimen	rapat arus di <i>overpotential</i> 1,5 V (dalam A/cm ²)
NaCl	T-1	1,95 x 10 ⁻⁴
	T-2	4,37 x 10 ⁻⁴
	Munthohar	1,58 x 10 ⁻⁴
	Cina	5,01 x 10 ⁻³
	Inggris	7,94 x 10 ⁻³
	Afsel	7,94 x 10 ⁻⁴
H ₂ SO ₄	T-1	6,92 x 10 ⁻⁴
	T-2	1,26 x 10 ⁻³
	Munthohar	7,94 x 10 ⁻⁴
	Cina	0,06
	Inggris	0,12
	Afsel	6,92 x 10 ⁻³

Kesimpulan dan Saran

Dalam penelitian ini, diperoleh beberapa kesimpulan, yaitu :

1. Pemanasan setelah proses anodisasi pada titanium dapat membentuk lapisan TiO₂ yang berpori.
2. Deposit IrO₂ yang dihasilkan, relatif terhadap TiO₂, pada spesimen yang setelah anodisasi dipanaskan, lebih banyak dari spesimen yang setelah anodisasi tidak dipanaskan, yaitu 51,9% dibandingkan 39,2%

jjjjj

jjj

3. Perbandingan performa spesimen dibandingkan produk komersil :

Spesimen	Lingkungan	E_{corr} (V)	I_{cor} (x 10^{-7} A)	Tafel Slope	rapat arus di overpotensial 1,5 V (dalam A/cm ²)
Titanium	H ₂ SO ₄ 1 M	0,16	0,087	-	-
	NaCl 3%	-0,2	11,2	-	-
T-1	H ₂ SO ₄ 1 M	0,186	0,81	0,2401	6,92 x 10 ⁻⁴
	NaCl 3%	-0,19	0,71	0,23	1,95 x 10 ⁻⁴
T-2	H ₂ SO ₄ 1 M	0,268	0,56	0,2062	1,26 x 10 ⁻³
	NaCl 3%	-0,0128	3,09	0,192	4,37 x 10 ⁻⁴
Munthohar	H ₂ SO ₄ 1 M	0,158	0,25	0,4076	7,94 x 10 ⁻⁴
	NaCl 3%	-0,095	0,63	1,27	1,58 x 10 ⁻⁴
Cina	H ₂ SO ₄ 1 M	-0,02	22,5	0,2904	0,06
	NaCl 3%	-0,49	63,1	1,483	5,01 x 10 ⁻³
Inggris	H ₂ SO ₄ 1 M	-0,03	7,6	0,1281	0,12
	NaCl 3%	-0,35	8,31	0,259	7,94 x 10 ⁻³
Afsel	H ₂ SO ₄ 1 M	0,6	23,2	0,1353	6,92 x 10 ⁻³
	NaCl 3%	-0,43	44,6	1,253	7,94 x 10 ⁻⁴

4. Keaktifan elektrokimia di lingkungan H₂SO₄ dan NaCl, spesimen T-2 lebih baik dari T-1, ditunjukkan dengan nilai Tafel slope lebih rendah, yaitu 0,2062 di H₂SO₄ dan di NaCl 0,192

sedangkan nilai Tafel slope spesimen yondha-1 di H₂SO₄ 0,2401 dan di NaCl 0,23

5. Keaktifan elektrokimia kedua spesimen percobaan di lingkungan H₂SO₄ dan NaCl lebih baik dari percobaan yang sebelumnya dilakukan Munthohar, ditandai dengan Tafel slope yang lebih rendah, dimana nilai Tafel slope percobaan Munthohar adalah 0,4076 di H₂SO₄ dan 1,27 di NaCl
6. Di lingkungan H₂SO₄, keaktifan elektrokimia spesimen percobaan masih lebih buruk dari produk Inggris dan Afsel yang memiliki Tafel slope 0,1281 dan 0,1353
7. Di lingkungan NaCl, keaktifan elektrokimia kedua spesimen percobaan sudah lebih baik dari produk lainnya
8. Rapat arus yang dihasilkan kedua spesimen masih lebih kecil dari produk komersil, baik di lingkungan H₂SO₄ maupun NaCl.

Penelitian ini masih belum sempurna, sehingga untuk pengembangan pada penelitian selanjutnya, peneliti menyarankan:

1. Dilakukan perbaikan pembersihan permukaan spesimen untuk anodisasi
2. Pada uji polarisasi, dilakukan *purging*, yaitu menghilangkan oksigen terlarut di dalam elektrolit, sehingga bisa diketahui terjadi reaksi evolusi oksigen atau tidak
3. Dalam percobaan elektroplating, spesimen dibuat cukup besar, agar rapat arus yang dihasilkan bisa semakin kecil
4. Dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui peran senyawa IrTi₃ dalam keaktifan dan kekuatan lapisan MMO
5. Membuat miniatur proteksi katodik ICCP untuk mendekati kondisi yang sebenarnya terjadi di lapangan

Daftar Pustaka

- [1] Dawei Gong, Craig A. Grimes, dkk, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *Journal of Materials Research*, 2001
- [2] Munthohar, Akhmad, *Studi Pelapisan RuO₂-TiO₂ dan IrO₂-TiO₂ pada Substrat Titanium untuk Aplikasi Anoda Impressed Current Cathodic Protection*, Tesis Magister, Teknik Material FTMD ITB, 2012
- [3] Hu, J., *Fabrication, Characterisation, and Optical Applications of Electrochemically Deposited Nanostructured IrO_x Films*, PhD Thesis, University of Southampton, 2008
- [4] Neupane, M.P., Park, I.S., Lee, M.H., Bae, T.S., Watari, F., Influence of Heat Treatment on Morphological Changes of Nano-Structured Titanium Oxide Formed by Anodic Oxidation of Titanium in Acidic Fluoride Solution, *Bio-Medical Materials and Engineering*, 19, 77-93, 2009
- [5] Jones, D.A., *Principles and Prevention of Corrosion*, edisi 2, Macmillan Publishing Company, 1992
- [6] Cendikia, Bintang Bergas, *Studi Perbandingan Karakteristik dan Sifat Elektrokimia Anoda MMO (Mixed Metal Oxide) ex Afrika Selatan, China dan Inggris untuk Sistem Proteksi Katodik Arus Paksa (ICCP/Impressed Current Cathodic Protection)*, Tugas Sarjana, Teknik Material FTMD ITB, 2012