

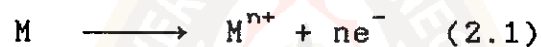
BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Korosi

Korosi pada umumnya hanya dikaitkan dengan peristiwa terjadinya karat pada logam besi (Fe). Sesungguhnya pengertian korosi lebih luas lagi sebagaimana yang dinyatakan oleh Kastanya⁽¹⁾ bahwa korosi adalah proses degradasi suatu material yang disebabkan oleh pengaruh lingkungan.

Korosi merupakan proses elektrokimia yaitu terjadinya oksidasi logam bersamaan dengan proses reduksi. Secara umum proses korosi dapat digambarkan melalui persamaan reaksi :



Persamaan reaksi (2.1) di atas adalah bentuk paling umum dari reaksi korosi dan menyatakan bahwa setiap atom dapat melepaskan lebih dari satu elektron.⁽³⁾

Dalam makalahnya, Kastanya⁽¹⁾ membagi korosi ke dalam tiga bentuk dasar yaitu :

a). Korosi merata

Dalam korosi merata sepotong logam yang terkorosi mengalami kehilangan berat yang konstan dan korosi terjadi menyeluruh dan merata.

b). Korosi sumur

Korosi sumur menimbulkan lubang yang dalam dan dengan demikian menyerang logam pada tempat tertentu.

c). Korosi intergranuler

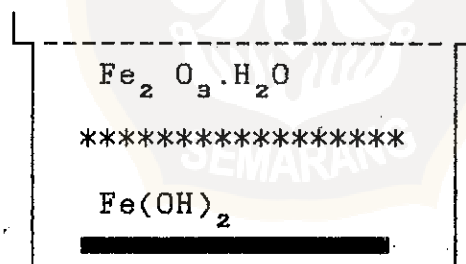
Pada korosi intergranuler, struktur logam berperan penting. Korosi intergranuler terjadi pada batas butir kristal dan menyebabkan keretakan pada logam.

2.1.1. Faktor yang mempengaruhi korosi

Ada empat faktor yang memegang peranan penting dalam proses korosi, yakni :

a). Faktor kimia.

Faktor kimia menjelaskan tentang reaksi kimia yang terjadi pada proses korosi. Misalkan ke dalam bejana yang berisi akuades yang oksigennya telah dihilangkan dimasukkan sepotong logam besi. Setelah beberapa waktu warna air dalam bejana akan menjadi berwarna kekuningan, dikarenakan terjadi reaksi korosi besi di dalam air.



Gambar 2.1 : reaksi kimia korosi besi dalam air

Pada mulanya besi terserang oleh air membentuk hidroksida sesuai reaksi⁽¹⁾



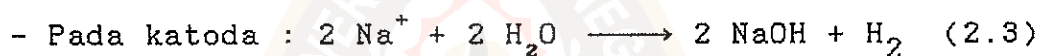
Larutan menjadi jenuh dan selanjutnya $\text{Fe}(\text{OH})_2$ mengendap

di atas permukaan besi. Berdifusinya oksigen ke dalam larutan akan bereaksi dengan Fe(OH)_2 membentuk Fe(OH)_3 , larutan berwarna coklat yang berada di tengah larutan.

b). Faktor elektrokimia.

Bila sepotong logam besi dan tembaga dengan jarak tertentu dimasukkan ke dalam larutan NaCl 3% dan dibiarkan begitu saja, maka kedua logam akan sama-sama mengalami korosi. Tetapi, korosi logam Fe akan menjadi lebih cepat bila kedua logam tersebut dihubungkan dengan suatu konduktor, dikarenakan terbentuknya sel elektrokimia dengan Fe sebagai anoda dan Cu sebagai katoda.

Reaksi yang terjadi adalah



c). Faktor struktur.

Struktur memegang peranan penting dalam proses korosi. Cacat pada kisi kristal dapat menimbulkan korosi intergranuler. Adanya pengotor seperti Si dan Zn, meskipun dalam jumlah yang kecil, juga berperan penting karena dapat menimbulkan terbentuknya anoda dan katoda

d). Faktor mekanik.

Proses korosi pada logam atau paduan logam dipercepat oleh adanya pengaruh tegangan mekanik pada struktur logam, baik dari luar maupun dari dalam. Untuk logam

murni atau paduan logam seperti paduan Cu-Zn 70/30, adanya tegangan pada struktur logam dapat menimbulkan korosi intergranuler. Bakingsale dan Mallinson⁽⁴⁾ telah menemukan bahwa pemanasan kembali selama satu jam pada suhu 290° C cukup untuk menghilangkan tegangan dalam yang ada.

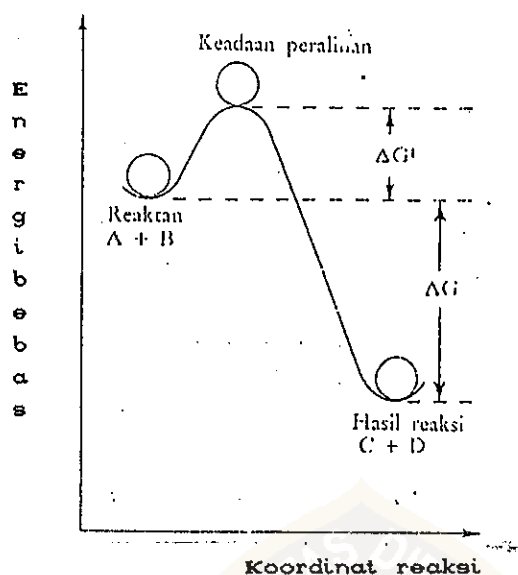
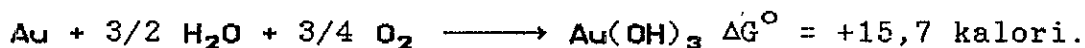
2.1.2. Aspek termodinamika reaksi korosi

Korosi merupakan gejala alam yang menurut termodinamika berhubungan erat dengan energi sistem. Logam dalam keadaan tidak bergabung dengan senyawa lain mempunyai tingkat energi yang lebih tinggi, sehingga korosi akan menurunkan energi logam ke keadaan minimum. Energi bebas adalah faktor yang menentukan spontanitas proses korosi. Agar berlangsung spontan maka perubahan energi bebas (ΔG) harus bernilai negatif.

Pada gambar 2.2 di bawah, jika perubahan energi bebas yang menyertai transisi sistem dari satu keadaan ke keadaan lain adalah negatif, menandakan hilangnya energi bebas dan juga arah kespontanan reaksi.⁽⁴⁾

Kecenderungan reaksi kimia yang melibatkan logam dan lingkungan dapat diukur sebagai perubahan energi bebas Gibbs. Harga ΔG lebih negatif, menandakan kecenderungan berlangsungnya reaksi lebih besar. Untuk reaksi di bawah berikut :





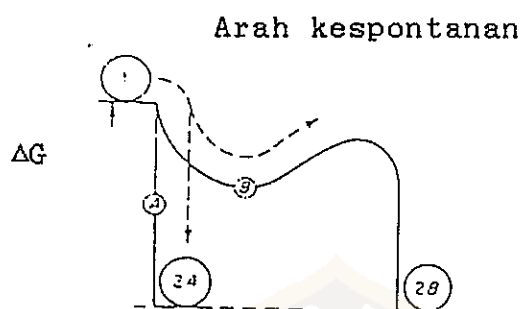
Gambar 2.2 Arah kespontanan reaksi korosi

Dari harga ΔG° masing-masing reaksi di atas terlihat bahwa kecenderungan tembaga mengalami korosi pada air terbuka lebih kecil dibanding magnesium, sedangkan emas dalam air secara termodinamika tidak terkorosi. Tetapi laju korosi tidak dapat diukur dari harga ΔG . Untuk tiap perubahan energi bebas Gibbs yang berharga negatif, cepat atau lambatnya reaksi tergantung pada berbagai faktor. Tetapi untuk harga ΔG positif dapat dikatakan bahwa reaksi tidak akan berlangsung dengan sendirinya.

Perubahan energi bebas Gibbs merupakan fungsi keadaan dan tidak tergantung pada jalannya reaksi, dapat dipaparkan melalui gambar 2.3. Pada gambar 2.3, proses B membutuhkan waktu yang lebih lama dan reaksi berlangsung lebih lambat,

sehingga tidak mungkin dengan tepat memperkirakan kecepatan reaksi dari perubahan energi bebas. Parameter tersebut hanya menunjukkan arah reaksi. Karena energi listrik berwujud tegangan, hubungan ΔG dengan gaya gerak listrik dapat dilukiskan sebagai:

$$\Delta G = - n F E \quad \dots\dots\dots(1)$$



Gambar 2.3 : Pengaruh proses reaksi pada laju korosi

dengan

ΔG = perubahan energi bebas Gibbs (dalam joule).

n = jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi.

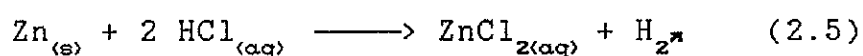
F = tetapan Faraday (96 500 c/eq).

E = potensial sell (volt).

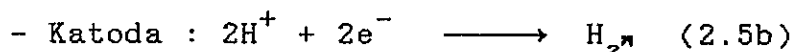
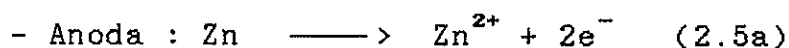
Harga E yang lebih besar menandakan kecenderungan reaksi korosi yang lebih besar. ^(2,4,5)

2.1.3. Aspek elektrokimia reaksi korosi

Bila sebatang logam Zn yang dicelupkan ke dalam larutan HCl, logam Zn akan terkorosi membentuk $ZnCl_2$ sambil melepaskan gas hidrogen (H_2), sesuai reaksi :



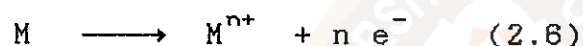
Reaksi ionnya adalah :



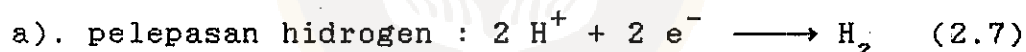
Kedua reaksi pada anoda dan katoda terjadi secara serentak dan dengan laju yang sama pada permukaan logam. Reaksi korosi tersebut di atas merupakan contoh paling sederhana karena dalam proses korosi, reaksi katoda adalah reaksi pelepasan gas H_2 dan hanya ion H^{+} yang berperan pada reaksi katoda.

Bila dipandang dari proses oksidasi dan reduksinya, korosi dapat dibagi menjadi beberapa reaksi dasar :

1. Reaksi pada anoda adalah oksidasi logam



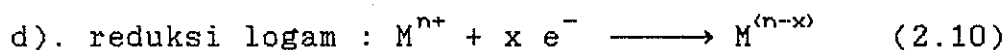
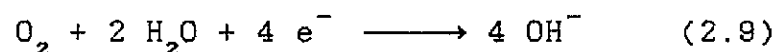
2. Reaksi pada katoda. Ada beberapa reaksi yang mungkin terjadi pada katoda, tergantung dari lingkungan terjadinya korosi



b). reduksi oksigen (dalam larutan asam)

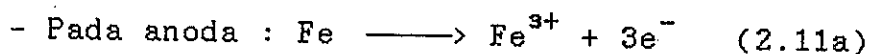


c). reduksi oksigen (dalam larutan basa atau netral)

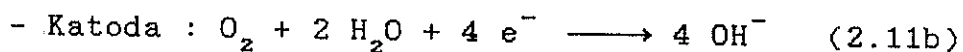


Reaksi pada katoda di atas dapat dipakai untuk memperkirakan masalah yang menyebabkan terjadinya korosi. Misalnya dalam kasus korosi logam Fe dalam air laut terbuka pada pH

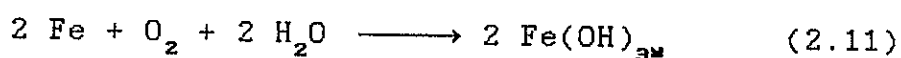
netral, maka reaksi korosi yang terjadi adalah :



Karena larutan mengandung oksigen, maka reaksi pada katoda merupakan reaksi reduksi oksigen.



Reaksinya keseluruhannya adalah :



Pada korosi Fe tersebut, ion Na^{+} dan Cl^{-} tidak berperan dalam reaksi dan dengan menghilangkan oksigen dalam larutan, maka korosi logam Fe dapat dicegah.⁽⁴⁾

2.1.4. Persamaan Nernst dan potensial sell

Persamaan reaksi Van't Hoff menggambarkan perubahan energi bebas untuk reaksi kimia dalam bentuk :

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \frac{\text{aktifitas produk}}{\text{aktifitas reaktan}} \quad \dots\dots(2)$$

sedangkan hubungan perubahan energi bebas, ΔG , dengan potensial elektrode kesetimbangan, E , selaras dengan

$$\Delta G = - n F E \quad \dots\dots\dots(3)$$

dan

$$\Delta G^{\circ} = - n F E^{\circ} \quad \dots\dots\dots(4)$$

dengan n adalah jumlah elektron yang terlibat dalam reaksi. Persamaan (3) dan (4) di atas dapat diturunkan untuk reaksi $\text{M}^{n+} + n \text{e} \rightleftharpoons \text{M}$, sebagai berikut :

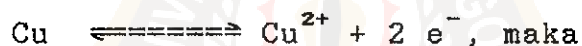
Reduksi satu mol M^{n+} membutuhkan muatan n faraday, serta beda potensial sebesar, E , sehingga kerja listrik yang dilakukan sebesar nFE joule, sebanding dengan penurunan energi bebas Gibbs ($-\Delta G$) pada temperatur konstan. Bila disubstitusikan ke persamaan (2) akan di dapatkan :

$$- n F E = - n F E^{\circ} + RT \ln \frac{a_M}{a_M^{n+}} \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^{n+}}{a_M} \quad \dots\dots\dots(6)$$

Persamaan ini dikenal sebagai persamaan Nernst yang menyatakan potensial sel dalam bentuk aktivitas produk dan reaktan.

Untuk reaksi korosi tembaga menurut persamaan :



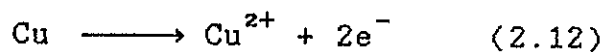
$$E_{\text{Cu}} = - E_{\text{Cu}}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Cu}]}{[\text{Cu}^{2+}]} \quad \dots\dots(7)$$

$$E_{\text{Cu}} = - E_{\text{Cu}}^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln [\text{Cu}^{2+}] \quad \dots\dots(8)$$

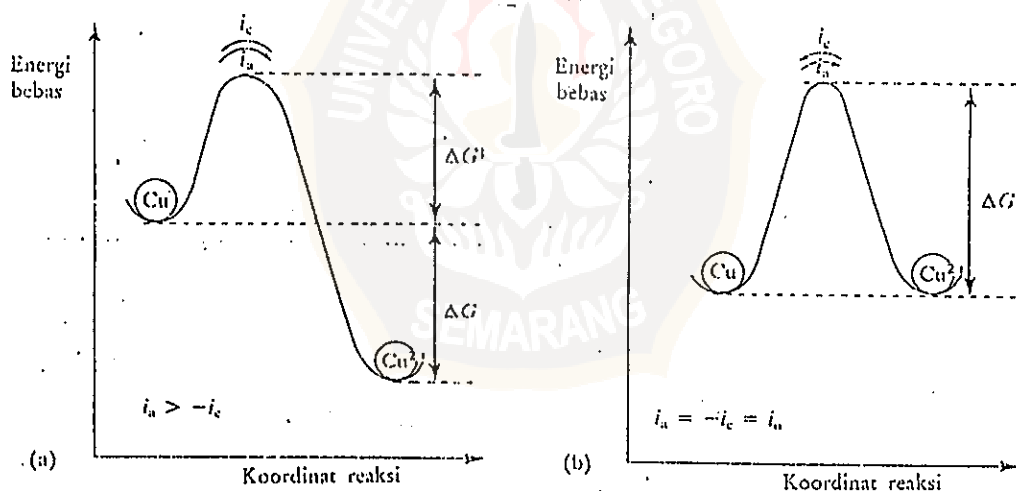
dengan E_{Cu}° adalah potensial reduksi standar logam Cu. Sistem berada pada kesetimbangan dengan potensial sebesar E_{eq} . Kesetimbangan reaksi di atas dapat digeser dengan memberi potensial luar sehingga jika potensial terpakai, E lebih rendah dari pada E_{eq} , maka akan terjadi reduksi sampai terjadi kesetimbangan yang baru. Sebaliknya, jika E lebih besar dari E_{eq} oksidasi akan terjadi. ⁽⁶⁾

2.1.4. Kinetika reaksi korosi

Bila sebatang logam tembaga dengan satu satuan luas dicelupkan ke dalam air atau larutan, maka lingkungan memberikan energi yang cukup pada Cu untuk melewati energi penghalang dan membentuk ion Cu^{2+} . Profil energi dapat dipaparkan melalui gambar 2.4. Mula-mula laju reaksi oksidasi, i_a lebih besar dari laju reaksi reduksi, $-i_c$. Konsentrasi ion Cu^{2+} yang semula nol meningkat dengan reaksi



Kecenderungan Cu untuk terkorosi berkurang saat i_a beranjak dari nol ke harga positif dan harga ΔG mengecil. Dengan me-



Gambar 2.4 profil energi logam Cu dalam air
 a) sebelum kesetimbangan, $i_a > -i_c$ b) profil energi dalam kesetimbangan dengan larutan.

ngecilnya ΔG , maka laju reaksi oksidasi berkurang dan laju reaksi reduksi bertambah dan suatu saat kesetimbangan ($i_a =$

$-i_e = i_o$ yang disebut arus pertukaran) dicapai.⁽³⁾ Laju korosinya dapat dinyatakan sebagai :

$$v = k_{kor} [\text{reaktan}] \quad \dots\dots\dots(9)$$

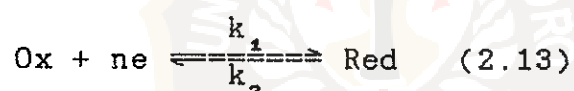
dengan

$$k_{kor} = A \exp (-\Delta G^\# / RT) \quad \dots\dots\dots(10)$$

Dari persamaan (10) terlihat bahwa peningkatan energi aktivasi akan menurunkan laju korosi.

2.1.4.1. Kinetika elektroda

Pengamatan kecepatan reaksi dapat dilakukan dengan memperhatikan kecepatan transfer elektron. Pengamatan kecepatan reaksi secara umum dapat digambarkan dengan reaksi :



Jika kecepatan reaksi reduksi adalah r_1 dan kecepatan reaksi oksidasi adalah r_{-1} , maka besarnya adalah :

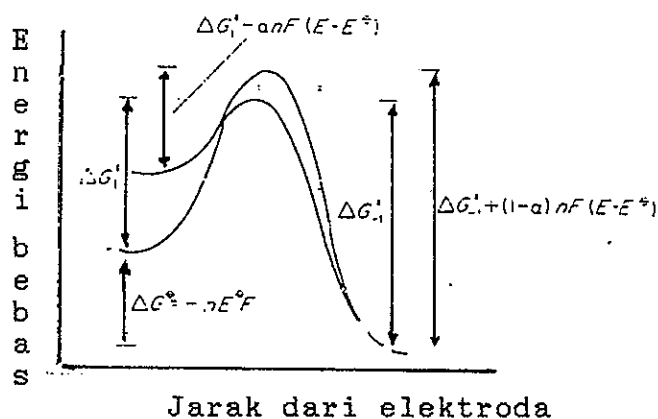
$$r_1 = k_1 [\text{ox}]_e \quad \dots\dots\dots(11)$$

$$r_{-1} = k_{-1} [\text{red}]_e \quad \dots\dots\dots(12)$$

dengan $[\text{red}]_e$ dan $[\text{ox}]_e$ merupakan konsentrasi reduktor dan oksidator pada tepi permukaan lapis rangkap dan konstanta kecepatan reaksi reduksi dan oksidasi masing-masing adalah k_1 dan k_{-1} .

Adanya potensial lebih, $\eta = E - E^\circ$ menaikkan energi aktivasi reaksi oksidasi, $\Delta G_1^\#$ dan menurunkan energi aktifa-

si reaksi reduksi, $\Delta G_{-1}^{\#}$, seperti pada gambar di bawah.



Gambar 2.5 Pengaruh beda potensial terhadap energi bebas reaksi elektrode.

Untuk menentukan kecepatan reaksi sejumlah spesi, n , dengan koefisien transfer elektron, α , dan arus Faraday, F , pada saat diberi potensial, E , serta potensial standar, E° , maka konstanta kecepatan reaksi oksidasi dan reduksi pada kesetimbangan sebanding dengan k° , atau $k_1 = k_{-1} = k^{\circ}$. Sehingga kecepatan reaksi menjadi :

$$r_1 = k^{\circ} [\text{ox}]_e \exp \left[\frac{-\Delta G_1^{\#} - \alpha nF [E - E^{\circ}]}{RT} \right] \dots\dots(13)$$

$$r_{-1} = k^{\circ} [\text{red}]_e \exp \left[\frac{-\Delta G_{-1}^{\#} + (1-\alpha)nF [E - E^{\circ}]}{RT} \right] \dots\dots(14)$$

Lebih lanjut densitas arus dari kedua proses diberikan oleh persamaan :

$$I_1 = nFk^{\circ} [\text{ox}]_e \exp \left[\frac{-\alpha nF [E - E^{\circ}]}{RT} \right] \dots\dots(15)$$

$$I_{-1} = -nFk^{\circ} [\text{red}]_e \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF [E-E^{\circ}]}{RT} \right] \dots\dots(16)$$

Arus bersihnya adalah :

$$I = I_1 + I_{-1} \dots\dots(17)$$

Sehingga

$$I = nFk^{\circ} \left[[\text{ox}]_e \exp \left[\frac{-\alpha nF [E-E^{\circ}]}{RT} \right] - [\text{red}]_e \left[\frac{(1-\alpha)nF [E-E^{\circ}]}{RT} \right] \right] \dots\dots\dots(18)$$

Dalam keadaan kesetimbangan potensial elektroda, E_e , kuat arus bersihnya nol, dan perubahan kuat arusnya, I° . Dengan kuat arus bersih nol maka tidak ada gradien konsentrasi pada permukaan elektrode, sehingga $[\text{ox}]_e = [\text{ox}]$ dan $[\text{red}]_e = [\text{red}]$, sehingga berlaku :

$$\frac{k_1 [\text{ox}]}{k_{-1} [\text{red}]} = \exp \left[\frac{nFE_e}{RT} \right] \dots\dots\dots(19)$$

Jika dijabarkan lebih lanjut akan dihasilkan persamaan Nernst

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \dots\dots\dots(20)$$

Perubahan potensial lebih, η , pada saat potensial kesetimbangan, E_e , dapat menyebabkan perubahan kuat arus sebesar :

$$I = I^{\circ} \left[\exp \left(\frac{-\alpha n F \eta}{RT} \right) - \exp \left(\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT} \right) \right] \dots\dots(21)$$

2.1.4.2. Kinetika oksidasi

Dalam mempelajari proses korosi, parameter paling penting dari oksidasi logam adalah laju oksidasi yang biasanya dinyatakan sebagai perubahan berat per unit area. Variasi hukum laju empirik terkadang diamati untuk logam berbeda pada kondisi bervariasi, seperti diperlihatkan dalam gambar 2.6 di bawah.⁽⁴⁾

Hubungan empirik paling sederhana adalah hukum linier yang dirumuskan :

$$W = k_l t \dots\dots\dots(22)$$

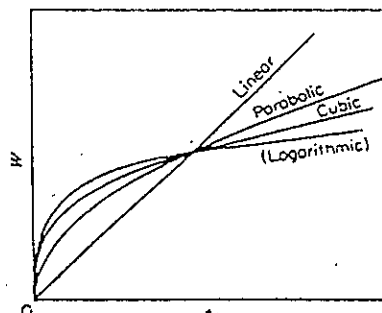
dengan W adalah perubahan berat per luas, k_l adalah konstanta laju linier dan t adalah waktu. Oksidasi linier adalah ciri khas logam yang membentuk lubang atau keropos sehingga tidak ada penghalang difusi antara dua reaktan. Logam Na, K adalah contoh dari tipe ini.

Wagner⁽⁴⁾ menemukan bahwa difusi ionik ideal oksidasi terkontrol dari logam murni akan mengikuti hukum laju oksidasi parabolik

$$W^2 = k_p t + c \dots\dots\dots(23)$$

dengan k_p adalah konstanta laju parabolik dan c merupakan tetapan. Plot W^2 versus t akan menghasilkan garis lurus.

Hukum laju empirik logaritma dirumuskan dengan :



Gambar 2.6 Hukum laju empirik oksidasi

$$W = k_e \log (c t + A) \quad \dots\dots\dots (24)$$

dengan k_e , c , A adalah tetapan. Logam Al, Cu, Fe misalnya, teroksidasi menurut hukum laju empirik pada temperatur sedikit dinaikkan. Dalam kondisi khusus beberapa logam memperlihatkan oksidasi menurut hukum kubus.

$$W^3 = k_c t + c \quad \dots\dots\dots (25)$$

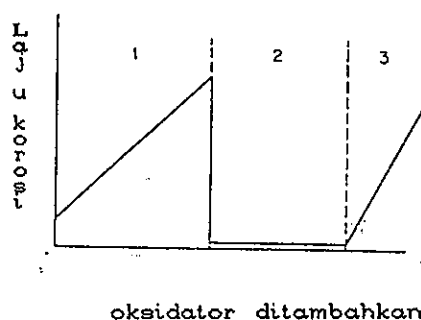
Untuk temperatur yang tinggi, laju oksidasi parabolik dan logaritmik lebih sering terjadi.

2.1.4.3. Pengaruh lingkungan pada laju reaksi

Lingkungan sangat berpengaruh dalam menentukan laju reaksi korosi suatu logam. Kondisi luar yang mempengaruhi laju korosi antara lain :

1. Pengaruh oksigen dan oksidator

Peningkatan konsentrasi oksigen memberikan pengaruh yang berbeda-beda pada laju korosi tergantung dari medium dan sifat logam, seperti disajikan dalam gambar (2.7). Dae-



Gambar 2.7 Pengaruh oksidator pada laju korosi

rah 1 adalah sifat khas logam umum serta logam aktif-pasif saat berada dalam keadaan aktif. Logam Cu yang berada dalam larutan asam yang mengandung oksigen.

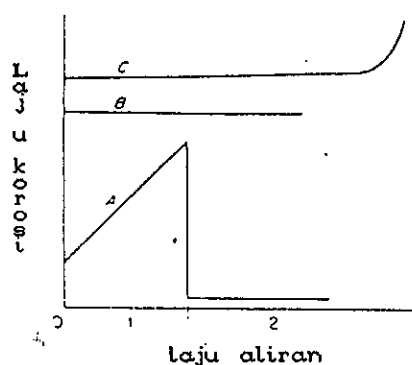
Tabel 2.1 pengaruh konsentrasi oksidator pada laju korosi

Tipe grafik	G contoh logam atau paduannya
1	monel dalam $\text{HCl} + \text{O}_2$ Cu dalam $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$
1-2	18Cr-8Ni dalam $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}^{3+}$ Ti dalam $\text{HCl} + \text{Cu}^{2+}$
2	18Cr-8Ni dalam HNO_3
2-3	18Cr-8Ni dalam $\text{HNO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$

mempunyai sifat seperti daerah 1. Untuk logam lain, akan mempunyai sifat yang berlainan tergantung dari sifat logam yang bersangkutan. Contoh pengaruh peningkatan konsentrasi oksidator dapat dilihat pada tabel (2.1) di atas.

2. Pengaruh aliran

Seperti halnya peningkatan oksidator, peningkatan laju aliran memberikan pengaruh yang berbeda-beda.



Gambar 2.8 Pengaruh laju aliran pada laju korosi

Pada proses korosi yang dikontrol oleh polarisasi aktivasi, pengadukan dan aliran tidak berpengaruh pada laju

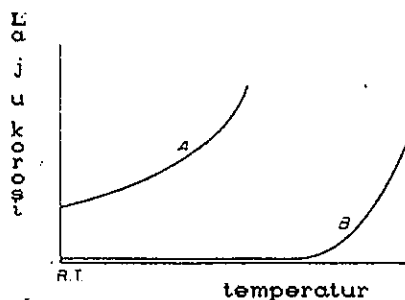
Tabel 2.2 : Pengaruh laju aliran pada laju korosi

Tipe kurva	Contoh
A (1)	Fe dan Cu dalam $H_2O + O_2$
A (1-2)	Ti dalam HCl + Cu^{2+}
B	Fe dalam HCl encer
C	Pb dalam H_2SO_4 encer Fe dalam H_2SO_4 pekat

korosi (kurva B). Untuk proses korosi di bawah kontrol difusi katoda, pengadukan akan akan meningkatkan laju korosi (kurva A, 1). Pada logam yang membentuk film pada permukaannya, laju aliran yang sangat tinggi akan merusak film sehingga terjadi peningkatan laju (kurva c).

3. Pengaruh temperatur

Temperatur meningkatkan laju hampir semua reaksi kimia. Ada dua tipe pengaruh temperatur pada laju korosi seperti terlihat pada gambar 2.9.

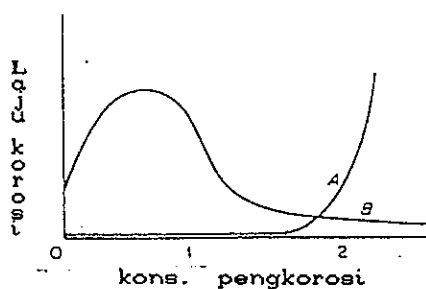


Gambar 2.9 Pengaruh temperatur pada laju korosi

Kurva A menunjukkan peningkatan temperatur akan mengakibatkan peningkatan laju dengan cepat (peningkatan eksponensial). Contohnya adalah pada korosi logam Ni dalam HCl. Kurva B terjadi pada logam pasif dalam medium oksidator. Peningkatan temperatur akan meningkatkan kekuatan oksidator dan mengubah logam ke keadaan tranpasif sehingga korosi meningkat dengan cepat. Sebagai contoh stainless steel dalam asam nitrat yang dipanaskan.

4. Pengaruh konsentrasi zat pengkorosi

Gambar 2.10 di bawah memaparkan secara skematis pengaruh konsentrasi pengkorosi pada laju korosi. Beberapa logam menunjukkan pasivitas pada peningkatan konsentrasi pengkorosi. Jadi pengaruh zat pengkorosi dapat diabaikan (kurva A bagian 1). Logam yang membentuk film pada



Gambar 2.10 Pengaruh konsentrasi pengkorosi pada laju korosi

konsentrasi zat pengkorosi rendah mempunyai sifat seperti kurva A (1-2). Sebagai contoh, Pb dalam H_2SO_4 encer akan membentuk film $PbSO_4$ yang larut dalam $PbSO_4$ pekat sehingga korosi meningkat dengan cepat. Kurva B sering didapat dalam medium asam, dalam hubungannya dengan ionisasi asam. Pada konsentrasi asam yang sangat tinggi, ionisasi asam akan menurun.

5. Pengaruh penggabungan galvanik

Penggabungan galvanik dapat meningkatkan laju korosi logam yang lebih aktif. Hal ini karena logam yang lebih inert cenderung meningkatkan permukaannya yang mana pelepasan H_2 terjadi. Faktor ini meningkatkan laju katodik, sehingga menyebabkan peningkatan laju korosi.

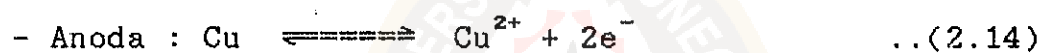
2.2. Tembaga

Tembaga merupakan logam yang lebih inert daripada hidrogen dari deret volta dan secara termodinamika inert dengan tidak ada kecenderungan terkorosi dalam air dan asam

non oksidator yang bebas oksigen. Sebaliknya korosi logam Cu dapat terjadi dalam asam oksidator, larutan yang mengandung oksigen terlarut, atau yang berisi ion yang membentuk kompleks dengan ion dari tembaga, misalnya CN^- , NH_4^+ serta dalam aliran air yang tinggi.^(2,7)

2.2.1. Korosi dalam air

Korosi logam tembaga dalam air berlangsung dengan adanya oksigen yang terlarut. Pada saat korosi, laju oksidasi pada anoda yaitu pelarutan logam sebanding dengan laju reduksi pada katoda yaitu reduksi oksigen sesuai reaksi⁽²⁾ :



Banyak faktor yang mempengaruhi reaksi korosi dan terutama adalah perubahan karakteristik polarisasi dari reaksi elektroda.

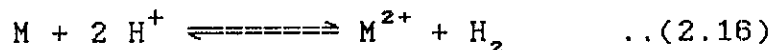
Dalam air laut, penghambatan korosi tergantung adanya permukaan film oksida yang harus dilalui oksigen untuk melanjutkan korosi. Film oksida mudah dirusak oleh air berkecepatan tinggi dan terlarutnya asam karbonat atau asam organik sehingga meningkatkan laju korosi.

2.2.2. Korosi dalam asam

4.2.2.1. Aksi asam klorida

Proses korosi dalam larutan asam non oksidator biasa-

nya merupakan reaksi transfer elektron antara logam dengan ion H^+ .



Kesetimbangan terjadi saat konsentrasi M^{2+} dan H_2 sedemikian sehingga potensial $M|M^{2+}$ dan potensial $H_2|H^+$ sama pada permukaan logam.

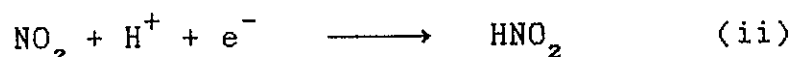
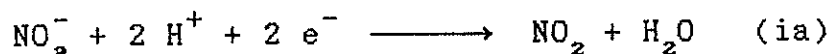
Untuk logam dengan E^0 positif, konsentrasi kation yang sangat kecil akan menghasilkan kesetimbangan dan perpindahan logam akan terhenti sebelum konsentrasi hidrogen mencapai harga jenuh, sehingga logam seperti Au, Ag, Cu biasanya tidak membebaskan H_2 dari larutan asam. Tetapi, dalam larutan yang dapat membentuk kompleks dengan logam, maka kesetimbangan di atas sulit tercapai.

4.2.2.2. Aksi oleh asam nitrat

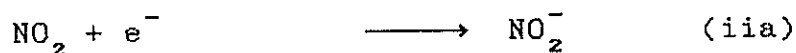
Tembaga merupakan logam inert yang hanya larut dalam asam oksidator atau larutan asam yang mengandung oksigen terlarut. Asam nitrat merupakan asam oksidator, yang akan tereduksi melalui tahapan reaksi berikut :



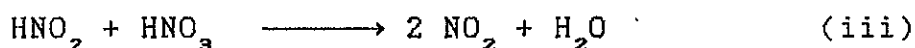
atau sebagai reaksi ion sebagai berikut :



reaksi ionnya



Reaksi (ia) hanya melibatkan dua zat sehingga lebih mudah terjadi. Nitrogen dioksida yang terbentuk dari reaksi (i) atau (ia) dengan cepat direduksi ke NO_2^- dan bergabung dengan H^+ membentuk HNO_2 , dan dengan HNO_3 membentuk NO_2 lagi.



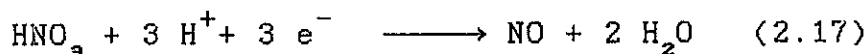
Nitrogen dioksida yang terbentuk dari reaksi (iii) direduksi menurut reaksi (ia) dan dioksidasi menurut reaksi (iii) secara terus-menerus sehingga reaksi menjadi melimpah. Peningkatan HNO_2 dihentikan melalui reduksi ke NO menurut reaksi



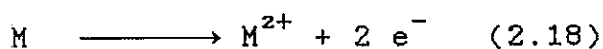
atau



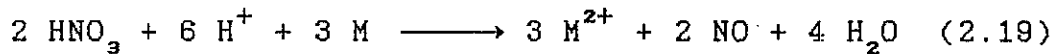
Dalam keadaan mantap, reaksi (iv) akan mengurangi pembentukan HNO_2 . Reaksi (4) ini harus diimbangi oleh pembentukan molekul oleh reaksi (iii) dan (ii). Penjumlahan reaksi (ii), (iii), dan (iv) akan menghasilkan



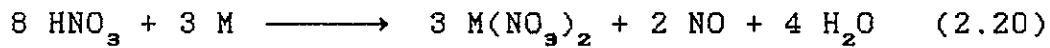
Reaksi akhir pada katoda ini dalam keadaan mantap harus diimbangi oleh transfer muatan pada anoda.



Kesetimbangan muatannya adalah :



Untuk memenuhi kenetralan muatan, 6 NO_3^- dapat ditambahkan



merupakan persamaan reaksi korosi tembaga dalam larutan asam nitrat. ⁽⁹⁾

2.2.3. Hubungan sifat listrik logam dengan korosi

Salah satu sifat yang dimiliki logam adalah kemampuannya menghantarkan arus listrik karena dalam struktur logam, elektron bebas bergerak ke segala arah, sehingga logam mudah menghantarkan arus listrik. Tetapi tiap-tiap logam mempunyai resistansi yang nilainya berbeda-beda. Untuk sebatang logam dengan luas A dan panjang L, Crow (1979) menghitung resistansi melalui persamaan ⁽⁶⁾

$$R = \rho_r \frac{L}{A} \quad \dots\dots\dots(26)$$

dengan R adalah resistansi terukur dan ρ_r adalah resistivitas. Bila parameter diameter digunakan untuk menghitung resistansi, maka persamaan (26) berubah menjadi

$$R = \frac{4 \rho_r L}{\pi D^2} \quad \dots\dots\dots(27)$$

Parameter D merupakan diameter kawat. Untuk menghitung

berat yang hilang selama korosi, Singh dkk (1995) menggunakan persamaan⁽⁸⁾

$$\Delta m = \frac{\pi \rho_d L (D_i^2 - D_f^2)}{4} \dots\dots\dots(28)$$

Bila resistansi awal dan akhir digunakan sebagai parameter, maka D diganti dengan R dan pers.(28) berubah menjadi

$$\Delta m = L^2 \rho_d \rho_r \left[\frac{1}{R_i} - \frac{1}{R_f} \right] \dots\dots\dots(29)$$

Kuantitas Δm , L , ρ_d , ρ_r berturut turut ialah berat yang hilang, panjang kawat, kerapatan dan resistivitas logam. Sementara itu, R_i dan R_f berturut-turut merupakan resistansi awal dan akhir. Penjabaran lebih lanjut pers.(29) memberikan persamaan laju yang dapat diungkapkan sebagai

$$\frac{\Delta m}{A t} = \left[\frac{\rho_d}{t} \right] \left[\frac{\rho_r L}{\pi} \right]^{1/2} \left[\left[\frac{1}{R_i} \right]^{1/2} - \left[\frac{1}{R_f} \right]^{1/2} \right] \dots(30)$$