

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Korosi sebagai reaksi elektrokimia

Korosi didefinisikan sebagai penurunan mutu logam akibat reaksi elektrokimia dengan lingkungannya. Reaksi-reaksi elektrokimia adalah reaksi kimia yang melibatkan perpindahan elektron, yaitu reaksi kimia yang meliputi oksidasi dan reduksi. ^(2,3)

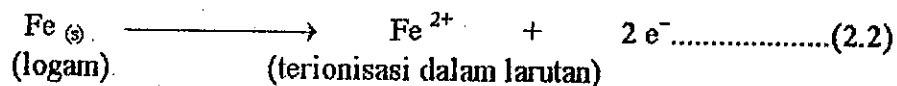
2.1.1. Reaksi Oksidasi pada Anoda

Selama serangan korosi berlangsung, reaksi pada anoda merupakan reaksi oksidasi dari suatu logam menjadi ionnya yang bervalensi lebih tinggi atau melepaskan elektron. Pada daerah anoda reaksi yang terjadi secara umum adalah : ⁽³⁾



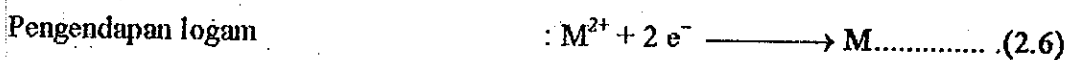
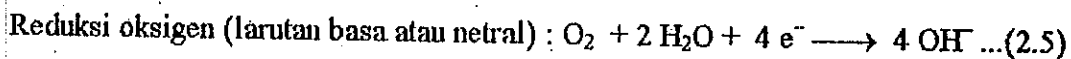
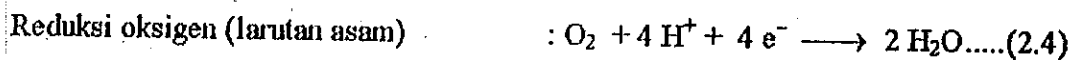
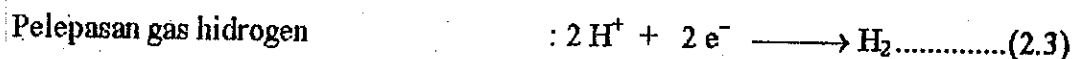
Jadi, korosi dari logam M adalah proses oksidasi dari logam M menjadi suatu ion dengan muatan valensi ($n+$) dan pelepasan n elektron. Jumlah elektron yang dihasilkan sama dengan valensi ion. ⁽⁴⁾

Pada daerah anoda besi reaksi oksidasi yang terjadi adalah : ⁽⁵⁾

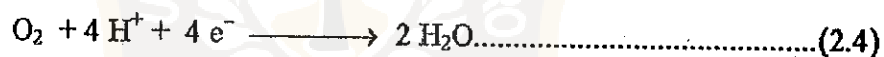


2.1.2. Reaksi Reduksi pada Katoda

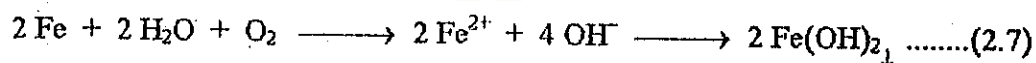
Reaksi pada katoda adalah reaksi reduksi, dimana unsur yang bereaksi menjadi bervalensi lebih rendah. Ada beberapa reaksi pada katoda yang mungkin terjadi selama proses korosi logam, yaitu : ⁽⁴⁾



Reduksi ion hidrogen atau pembentukan gas hidrogen merupakan reaksi katoda yang terjadi selama proses korosi berlangsung dalam larutan asam. Reaksi reduksi oksigen dalam larutan asam, basa maupun netral adalah reaksi katoda secara umum, dimana oksigen dari udara akan larut dalam larutan-larutan terbuka. Reaksi reduksi oksigen (dalam larutan asam) dari oksigen terlarut mempercepat reaksi katoda, proses ini dinamakan depolarisasi. Oksigen terlarut bereaksi dengan atom-atom hidrogen yang teradsorpsi pada permukaan besi.^(3,6) Reaksi depolarisasi oksigen adalah sebagai berikut:⁽⁶⁾

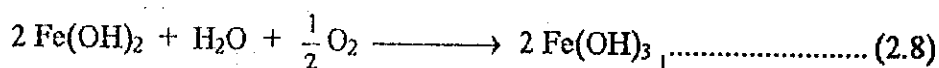


Apabila medium terbuka terhadap udara, dalam larutan asam sulfat dapat terjadi reaksi reduksi oksigen. Sehingga reaksi secara keseluruhan pada anoda-katoda apabila anodanya baja karbon (mengandung besi) adalah sebagai berikut :⁽⁶⁾

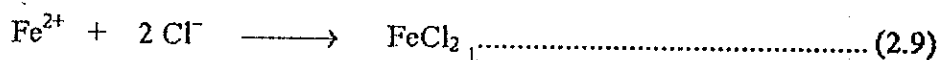


Persamaan reaksi (2.7) merupakan penggabungan reaksi oksidasi baja karbon (mengandung besi) dan reaksi depolarisasi (2.4). Ferro hidroksida yang terjadi akan melapisi permukaan baja karbon.

Adanya oksigen terlarut mengubah ferro hidroksida menjadi ferri hidroksida yang dikenal sebagai karat dengan reaksi sebagai berikut :⁽⁶⁾



Adanya ion-ion klorida akan membentuk fero klorida yang tidak larut melapisi permukaan logam, dengan reaksi sebagai berikut :⁽⁶⁾



2.2. Korosi Baja Karbon

Baja karbon akan mengalami korosi di hampir semua tempat bila kelembaban relatif melebihi 60 %. Setelah terbentuk lapisan butir-butir air pada permukaan baja karbon, maka laju korosi dipengaruhi oleh berbagai faktor lingkungan, tetapi yang paling penting adalah pemasokan oksigen, pH dan hadirnya ion-ion agresif. Selain itu juga dipengaruhi oleh komposisi baja dan kondisi permukaan.⁽²⁾

Baja karbon merupakan paduan besi dan karbon, mengandung unsur bukan besi dengan persentase maksimum sebagai berikut :⁽⁷⁾

- a. Karbon 1,7 %
- b. Silikon 0,60 %
- c. Mangan 1,65 %
- d. Tembaga 0,60 %

2.3. Pasifasi

Logam yang berfungsi sebagai anoda biasanya akan terkorosi dengan melepaskan elektron-elektron untuk membentuk ion-ion. Ion-ion ini tetap tinggal dalam larutan atau bereaksi membentuk hasil korosi yang tidak larut. Reaksi ini bisa menghalangi pelarutan logam lebih lanjut sehingga korosi terhambat. Bila demikian permukaan logam mengalami pasifasi.⁽⁷⁾

Beberapa logam dan paduan dapat dibuat pasif dengan lingkungan pemasif (misalnya, besi dalam larutan kromat atau nitrit) atau dengan melindungi anoda (misalnya, dalam larutan asam sulfat).

Oksida yang mantap dan tidak mudah menguap diharapkan akan tetap tinggal pada permukaan logam dan semua oksida itu akan melindungi logam dibawahnya.

Laju oksidasi bergantung pada beberapa faktor antara lain: ⁽²⁾

- a. Laju difusi reaktan melalui selaput oksida
- b. Laju pemasokan oksigen ke permukaan oksida

2.4. Arus Searah (DC) dalam Sel Elektrokimia

Pengukuran korosi sebagai sel elektrokimia sebagian besar menggunakan arus searah, sehingga yang berlaku adalah Hukum Ohm yang dapat dituliskan sebagai berikut :

$$I = \frac{E}{R} \dots\dots\dots(2.10)$$

dimana : I = arus (ampere)

E = potensial (volt)

R = resistansi (ohm)

Harga beda potensial dapat besar bila arus atau hambatan elektrolit juga besar. Namun lebih baik bila harganya sekecil mungkin, karena bila tidak demikian keikutsertaannya dalam potensial sel keseluruhan sulit diukur. Potensial yang diukur meliputi beda potensial yang melalui elektrolit dalam ruang antara anoda dan katoda. Sehingga katoda harus ditempatkan sedekat mungkin dengan permukaan anoda. ⁽²⁾

2.5. Hubungan Listrik

Antara anoda dan katoda harus terdapat kontak listrik agar arus dalam sel korosi dapat mengalir. Korosi dapat terjadi pada anoda, apabila antara anoda dan katoda terdapat selisih energi bebas. Persamaan Hukum Faraday menyatakan kerja yang dilakukan (perubahan energi bebas ΔG pada proses korosi) terhadap beda potensial dan muatan yang dipindahkan adalah :

$$\Delta G = -z F E \dots\dots\dots(2.11)$$

dimana : E = potensial yang diukur (volt)

F = tetapan Faraday (96, 494 C/mol)

z = banyak elektron yang dipindahkan dalam reaksi korosi

Selisih energi bebas tersebut merupakan perwujudan potensial listrik. Potensial ini, dapat diartikan sebagai kecenderungan untuk terjadinya korosi. Apabila rangkaian antara elektroda-elektroda dalam keadaan tertutup, maka potensial akan menggerakkan arus yaitu elektron-elektron yang dihasilkan oleh reaksi :



Dengan demikian laju korosi dapat dipantau melalui pengukuran laju aliran muatan yaitu lewatnya muatan melintasi suatu penampang dengan luas satu satuan yang disebut dengan densitas arus i .⁽²⁾

2.6. Laju Transfer Muatan

Reaksi elektroda yang bersifat heterogen, lajunya dinyatakan sebagai kuantitas material, yang dihasilkan per satuan luas elektroda, per satuan waktu. Oleh karena itu, hukum laju heterogen orde pertama, mempunyai bentuk :

$$V = \frac{Q}{t A} \dots\dots\dots(2.12)$$

Kuantitas material per satuan luas per satuan waktu = k [J] , dengan k adalah konstanta laju yang mempunyai dimensi per satuan waktu (cm s⁻¹), [J] merupakan konsentrasi molar spesies yang bersangkutan dalam larutan.

Hukum Faraday untuk elektrolisis menyatakan bahwa :⁽²⁾

$$Q = z F M \dots\dots\dots(2.13)$$

dengan Q adalah kuantitas muatan yang terbentuk akibat ionisasi M mol bahan, z merupakan cacah elektron per satuan reaksi dan F adalah tetapan Faraday. Bila persamaan didiferensialkan terhadap waktu, akan didapatkan persamaan sebagai berikut :

$$\frac{dQ}{dt} = z F \frac{dM}{dt} \dots\dots\dots(2.14)$$

$$I = z F \frac{dM}{dt} \dots\dots\dots(2.15)$$

karena I adalah arus yaitu ukuran laju aliran muatan, sedangkan yang diukur adalah laju aliran muatan melintasi suatu penampang dengan luas A, sehingga digunakan parameter densitas arus (i), maka persamaan diatas dapat ditulis sebagai berikut :

$$i = z F J \dots\dots\dots(2.16)$$

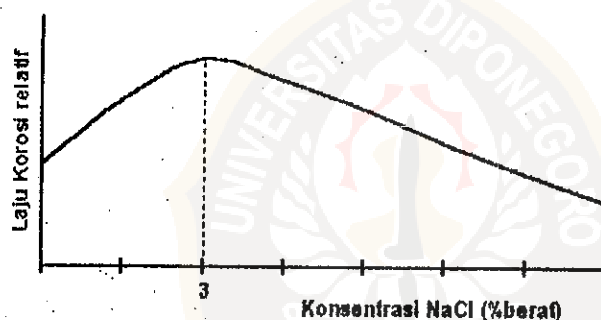
$$V (\text{mol sec}^{-1} \text{cm}^{-2}) = J = \frac{I}{z F A} = \frac{i}{n F} \dots\dots\dots(2.17)$$

dengan J adalah fluks bahan yang merupakan laju korosi per satuan luas (mol sec⁻¹ cm⁻²). Dengan demikian dari persamaan (2.16) dan (2.17) dapat dilihat bahwa densitas arus berbanding lurus terhadap laju korosi dan dapat digunakan sebagai ukuran laju reaksi korosi dari proses elektroda.^(8,9)

2.7. Pengaruh Garam - Garam Terlarut

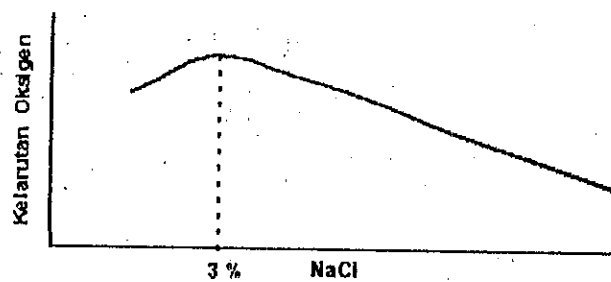
Pengaruh natrium klorida pada korosi besi dalam air jenuh udara pada temperatur kamar menunjukkan bahwa laju korosi mula-mula naik dengan adanya kenaikan konsentrasi garam, kemudian turun pada konsentrasi yang lebih tinggi.

Depolarisasi oksigen mengendalikan laju sepanjang range konsentrasi natrium klorida. Laju korosi mencapai harga maksimum pada sekitar NaCl 3% (konsentrasi air laut) dan kemudian berkurang. Kelarutan oksigen dalam air berkurang dengan terus menerus terhadap kenaikan konsentrasi natrium klorida menyebabkan penurunan laju korosi besi. ⁽⁷⁾



Grafik 1. Laju korosi relatif besi dan baja dengan adanya perubahan konsentrasi natrium klorida ⁽⁷⁾

Kelarutan oksigen dalam sebuah elektrolit merupakan faktor yang penting dalam penentuan laju korosi. Kelarutan oksigen dengan adanya perubahan konsentrasi larutan natrium klorida diperlihatkan pada grafik 2. Kelarutan oksigen memiliki harga maksimum pada larutan NaCl 3%. ⁽⁵⁾



Grafik 2. Kelarutan oksigen dengan adanya perubahan konsentrasi larutan natrium klorida ⁽⁵⁾

