

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

Logam yang dicelupkan ke dalam larutan elektrolit, maka logam akan bereaksi secara elektrokimia dengan elektrolit, membentuk daerah-daerah anoda dan katoda yang dipisahkan oleh jarak tertentu. Di antara anoda dan katoda yang terbentuk, timbul beda potensial sehingga arus akan mengalir. Pada anoda berlangsung proses oksidasi atau korosi dan ion-ion logam meninggalkan permukaan logam menuju elektrolit. Pada saat yang sama, di katoda berlangsung proses reduksi dengan laju yang sama pada proses oksidasi. Berbagai reaksi reduksi dan oksidasi yang terjadi bergantung pada spesies yang ada dalam larutan. Setiap ion dari logam yang terkorosi sebanding dengan elektron yang mengalir melalui logam menuju katoda, sehingga besarnya arus yang mengalir sebanding dengan jumlah logam yang terkorosi (Hastari, 2002).

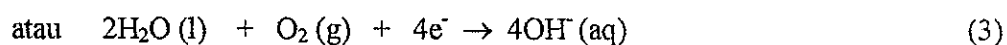
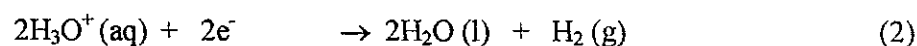
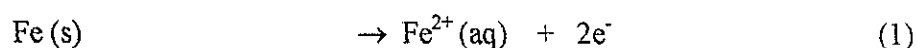
#### **2.1. Korosi**

Korosi adalah penurunan mutu logam karena adanya reaksi elektrokimia dengan lingkungan, sehingga proses tersebut tidak dikehendaki dan dianggap merugikan, oleh sebab itu orang selalu berusaha untuk sedapat mungkin mencegah atau setidaknya mengendalikan proses korosi.

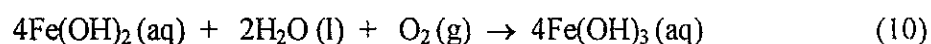
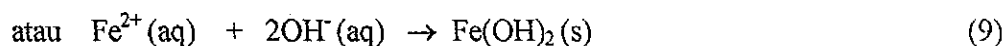
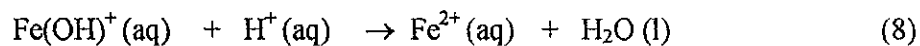
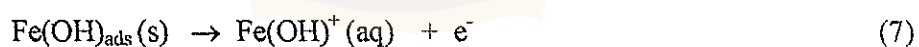
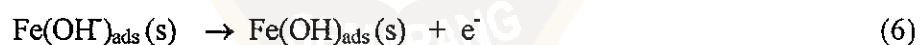
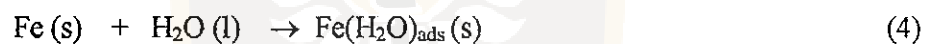
Penurunan mutu logam karena reaksi elektrokimia melibatkan perpindahan elektron, karena adanya aliran elektron, maka proses korosi berkaitan juga dengan arus listrik yang dipengaruhi oleh potensial listrik.

### 2.1.1. Korosi Baja Karbon dalam Air

Anggapan dari Trethewey dan Chamberlin (1991) bahwa media korosi hanya terdiri dari air dengan O<sub>2</sub> terlarut, maka reaksi-reaksi oksidasi dan reduksi yang terjadi selama proses korosi baja dapat dituliskan sebagai berikut:



Reaksi (3) merupakan reaksi dominan di lingkungan air yang mengandung O<sub>2</sub>, maka besi akan berikatan dengan ion hidroksil dan membentuk Fe(OH)<sub>2</sub>, bila teroksidasi lebih lanjut akan menghasilkan Fe(OH)<sub>3</sub>, lapisan pasif di permukaan baja.



Baja di lingkungan air, mula-mula akan terkorosi, tetapi selanjutnya akan mampu membentuk lapisan pelindung yang bersifat seperti gelatin dan menahan difusi  $O_2$  menuju permukaan baja, pada keadaan ini baja disebut dalam keadaan pasif, reaksi korosinya terhenti (Trethewey dan Chamberlin, 1991).

## 2.2. Baja Karbon Rendah

Baja adalah campuran besi dan karbon, dimana unsur karbon sebagai dasar campuran, di samping itu, mengandung unsur campuran lain seperti Mn, Cr dan Ni dengan jumlah terbatas (Amanto dan Daryanto, 1999).

Baja karbon rendah merupakan logam paduan antara besi sebagai komponen utama (96,66%) dengan logam paduan lainnya seperti C 0,14% berat, Mn 0,4%, Cr 1,4% dan Ni 1,4%. Baja digunakan untuk pengerjaan yang memerlukan campuran yang keras dan kuat.

Laju korosi baja karbon rendah dalam air laut rata-rata 0,1-0,15 mm/tahun, tetapi apabila serangan berupa sumuran, penetrasi yang terjadi jauh lebih dalam. Di daerah pasang-surut, laju korosi semakin meningkat karena mengalami keadaan basah berulang-ulang. Laju korosi paling cepat baja karbon rendah dalam lingkungan air laut terjadi di daerah hampasan gelombang, karena di daerah tersebut terdapat banyak sekali oksigen. Di daerah ini laju korosinya mungkin empat atau lima kali lebih cepat dibanding bila baja terendam seluruhnya di tempat yang sama (Trethewey dan Chamberlin, 1991).

### 2.3. Inhibitor

Inhibitor korosi adalah zat yang bila ditambahkan dalam jumlah sedikit ke dalam lingkungan korosif, dapat menurunkan laju serangan korosi. Penggunaan inhibitor merupakan salah satu cara menurunkan laju korosi. Ada beberapa cara untuk menurunkan laju korosi selain dengan penggunaan inhibitor, yaitu:

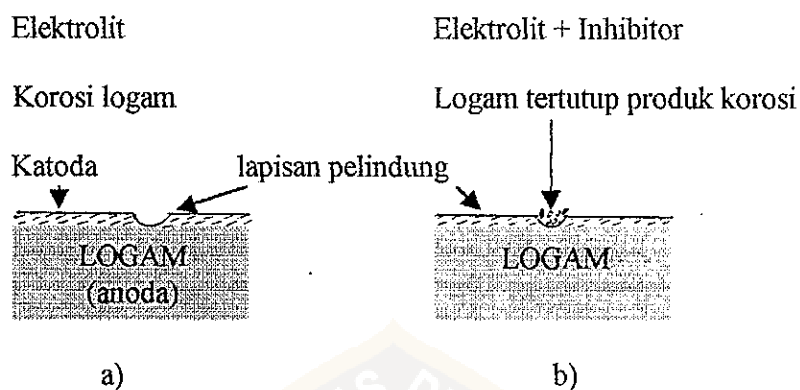
- a. Pemilihan material yang potensialnya lebih tinggi daripada potensial lingkungan penggunaannya.
- b. Menjadikan lingkungan kurang korosif dengan menghilangkan unsur korosifnya.
- c. Mengalirkan arus listrik untuk menurunkan potensial material sampai ke *potensial imunnya*, dan sebagainya.

Sistem korosi dimana material yang terkorosi merupakan peralatan proses yang memerlukan kekuatan mekanik dan harganya cukup murah, maka material yang paling sesuai adalah baja karbon. Sistem pendingin yang korosif memungkinkan untuk dicampur dengan zat kimia lain dalam jumlah kecil, maka cara pengendalian korosi menggunakan inhibitor adalah cara yang paling tepat.

Menurut jenis reaksi yang dihambat pada waktu terjadi korosi, inhibitor dibedakan atas: inhibitor anodik, inhibitor katodik dan inhibitor adsorpsi (Rozenfeld, 1991).

### 2.3.1. Inhibitor Anodik

Inhibitor anodik meningkatkan polarisasi anoda melalui reaksi dengan ion-ion logam yang terkorosi untuk menghasilkan baik lapisan pasif tipis atau lapisan garam sebagai pelindung, seperti terlihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Korosi dengan terbentuknya lapisan pelindung

Keterangan Gambar 2.1:

- a) Korosi di bagian lapisan oksida yang terkelupas. Lapisan bertindak sebagai katoda, sedangkan logam terkorosi sebagai anoda.
- b) Anion dalam inhibitor anodik bereaksi dan membentuk oksida krom.

Ada dua jenis inhibitor penting, yang satu membutuhkan oksigen terlarut untuk menjadi efektif, misalnya molibdat, silikat, fosfat, dan borat, sedangkan yang lain merupakan agen pengoksidasi, misalnya kromat, nitrit dan nitrat.

Inhibitor anodik dianggap berbahaya karena penambahan inhibitor yang terlalu sedikit akan berhasil menghilangkan bagian-bagian yang bersifat katoda

dan justru meningkatkan laju korosi. Serangan paling hebat terjadi tepat sebelum inhibisi secara efektif dicapai. Jadi, sebuah sistem yang dilindungi secara anodik dapat berubah dari keadaan tanpa serangan ke keadaan dengan serangan sumuran lokal yang dalam akibat konsentrasi inhibitor yang terlalu sedikit, oleh karena itu harus diketahui konsentrasi inhibitor optimum agar penggunaannya efektif.

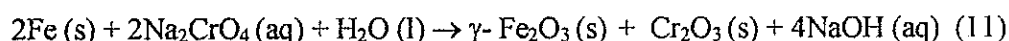
Peningkatan serangan anodik (korosi) disebabkan oleh:

- a) Tidak memadainya inhibitor yang ditambahkan ke dalam elektrolit.
- b) Konsentrasi inhibitor menjadi encer sesudah penambahan elektrolit.
- c) Tingginya konsentrasi ion-ion depolarisasi seperti sulfat atau klorida yang ditambahkan untuk mengurangi kedayagunaan inhibitor dalam larutan.
- d) Inhibitor gagal menembus *dead legs* dalam sistem (Trethewey dan Chamberlin, 1991).

#### 2.3.1.1. Inhibitor $\text{Na}_2\text{CrO}_4$

Natrium kromat merupakan salah satu contoh dari inhibitor anodik.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$  akan membentuk ion kromat kuning dalam larutan. Inhibitor ini dapat berfungsi dalam larutan netral atau basa (Hubarat dan Evans, 1986). Pendingin yang menggunakan air laut dapat menyebabkan korosi, karena pH air laut 7,4 sehingga untuk menurunkan laju korosi dapat menggunakan inhibitor kromat.

Ketika natrium kromat ditambahkan untuk mengurangi laju korosi,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  terbentuk sesuai reaksi (11).



$\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> merupakan lapisan tipis sebagai pelindung dari korosi (Scully, 1975).

### 2.3.2. Inhibitor Katodik

Inhibitor katodik menghambat reaksi katodik dengan cara bergabung dengan ion hidroksil, hasil reaksi reduksi oksigen terlarut (reaksi 3) dan mengendapkan senyawa-senyawa tak larut ke permukaan katoda sehingga melapisi katoda dari elektrolit dan difusi oksigen (Nurdin, 1997). Inhibitor katodik dianggap aman, meskipun inhibitor yang ditambahkan untuk menghilangkan bagian-bagian bersifat katodik terlalu sedikit (Trethewey dan Chamberlin, 1991).

### 2.3.3. Inhibitor Adsorpsi

Inhibitor ini merupakan molekul-molekul organik dengan rantai panjang dan bercabang serta gugus-gugus fungsional mudah teradsorpsi ke permukaan logam. Jika gugus fungsional bermuatan akan terjadi adsorpsi kimiawi dengan atom logam di permukaan sehingga ikatan menjadi makin kuat. Adsorpsi molekul-molekul besar ini akan melindungi permukaan logam dari difusi O<sub>2</sub> dan ion agresif lain.

## 2.4. Aspek Termodinamika pada Reaksi Korosi

Semua korosi sangat bergantung pada temperatur. Ini karena tingkat energi bebas unsur-unsur yang terlibat, tergantung pada temperatur. Korosi logam merupakan reaksi spontan ( $\Delta G$  negatif). Walaupun korosi ini berlangsung spontan

tetapi laju korosi tetap dapat diukur. Laju reaksi korosi ( $V$ ), dapat dinyatakan sebagai:

$$V = k_{kor} [\text{reaktan}] \quad (12)$$

dengan  $k_{kor} = A \cdot e^{-Ea/RT}$  (13)

keterangan:  $k_{kor}$  adalah tetapan laju korosi

$A$  adalah tetapan

$Ea$  adalah energi bebas aktivasi

$R$  adalah tetapan gas universal

$T$  adalah temperatur mutlak

Menurut hukum Faraday:

$$\Delta G = -nFE \quad (14)$$

Simbol  $F$  menyatakan bilangan Faraday yang besarnya adalah 96494 Coulomb/mol.  $E$  adalah potensial yang diukur dalam Volt, dan  $n$  adalah banyaknya elektron yang dipindahkan dalam reaksi korosi,  $\Delta G$  adalah perubahan energi bebas.

Beda potensial antara anoda dan katoda, sebagai potensial sel korosi dapat dihitung menggunakan persamaan Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Oksidan}]}{[\text{Reduk tan}]} \quad (15)$$



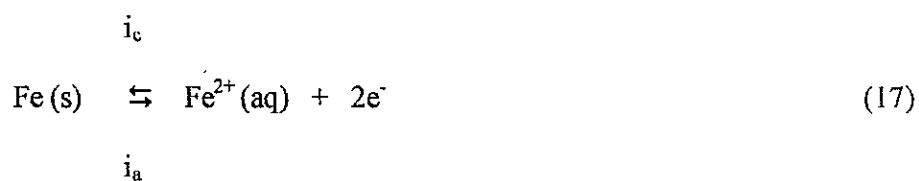
T adalah temperatur standar 298 K dan R berharga 8,3143 J/molK, dan konversi ke logaritma basis 10, persamaan Nernst menjadi:

$$E = E^0 - \frac{0,0591}{n} \log \frac{[\text{Oksidan}]}{[\text{Reduk tan}]} \quad (16)$$

Besarnya potensial setiap elektroda logam dalam larutan elektrolit, ditetapkan dengan elektroda standar sebagai pembanding dalam pengukuran. Elektroda standar yang dijadikan pembanding adalah elektroda hidrogen standar (*Standard Hydrogen Electrode*, SHE), ataupun elektroda kalomel yang mempunyai potensial elektroda tetap, maka besarnya potensial setiap elektroda uji dapat ditetapkan (Scully, 1975).

## 2.5. Kinetika Reaksi Korosi

Sepotong logam yang ditempatkan dalam elektrolit, dapat bertindak sebagai anoda, katoda dan penghubung listrik sendiri. Setiap bagian logam dapat menjadi anoda untuk bagian yang lain akibat adanya variasi dalam struktur padat logam, atau adanya lingkungan yang bervariasi pada permukaan logam tersebut. Misalnya, sepotong logam besi yang sudah dibersihkan dan sebuah elektroda karbon, dimasukkan ke dalam air laut dan dihubungkan dengan alat pengukur potensial. Reaksi kesetimbangan yang terjadi dapat dituliskan sebagai berikut (Trethewey dan Chamberlin, 1991):



Saat keadaan setimbang, besarnya arus reaksi oksidasi ( $i_a$ ) akan sama dengan arus reaksi reduksi ( $i_c$ ), sehingga besarnya arus total sama dengan nol.

$$i_{total} = i_a + i_c = 0 \quad (18)$$

Ketika korosi terjadi, keadaan kesetimbangan tidak ada lagi dan  $i_a > -i_c$ .

Bila besi dimasukkan ke dalam larutan yang berpelarut air, peristiwa pertama yang terjadi adalah menyusupnya ion-ion logam besi dalam elektrolit. Ion-ion yang terdistribusi secara tidak merata akibat pencelupan logam ke dalam elektrolit berpelarut air, sering disebut lapisan ganda.

Ketika korosi berlangsung, elektron yang dihasilkan pada anoda akan dialirkan ke katoda melewati elektrolit. Hukum Faraday untuk elektrolisis menyatakan bahwa (Scully, 1975):

$$W = \frac{Ar.Q}{n.F} \quad (19)$$

$W/Ar$  menyatakan banyaknya mol zat dan diberi simbol  $M$ , sehingga persamaan di atas akan menjadi:

$$Q = n \cdot F \cdot M \quad (20)$$

Q menyatakan banyaknya muatan listrik dalam satuan Coulomb. W adalah berat zat dalam satuan gram dan Ar adalah berat atom logam. F menyatakan bilangan Faraday, sehingga Persamaan (20) bila dideferensialkan terhadap waktu, diperoleh:

$$dQ/dt = n \cdot F \cdot dM/dt \quad (21)$$

$dQ/dt$  merupakan arus listrik yang mengalir,  $i$ . Jika banyaknya zat yang terbebaskan dalam waktu tertentu per satuan luas adalah laju korosi ( $V$ ), maka arus listrik berubah menjadi kerapatan arus (*current density*), yang diberi simbol  $i_{kor}$ , sehingga Persamaan (21) menjadi:

$$i_{kor} = n \cdot F \cdot V \quad (22)$$

$V$  dalam satuan mol/detik $cm^2$  dan  $i_{kor}$  dalam satuan A/ $cm^2$ . Ahli rekayasa lebih suka bila laju korosi dinyatakan sebagai kedalaman korosi rata-rata untuk luas tertentu dalam waktu tertentu, yang dinyatakan dalam satuan miliinci/tahun (mpy). Maka persamaan (22) akan menjadi:

$$V = \frac{0,13 \cdot e \cdot i_{kor}}{d} \quad (23)$$

V adalah laju korosi dalam satuan miliinci per tahun (miliinci/tahun),  $i_{kor}$  adalah kerapatan arus dalam satuan  $\mu A/cm^2$ , e adalah berat ekuivalen dari spesimen dalam gram/ekivalen, dan d adalah berat jenis spesimen dalam satuan  $gram/cm^3$  (Scully, 1975).

Laju korosi yang telah dihitung dapat digunakan untuk mengetahui keefektifan kerja inhibitor, berdasarkan persamaan: (Soeroso, 2001)

$$\eta = \frac{V_t - V_d}{V_t} \times 100\% \quad (24)$$

dimana:  $V_t$  : laju korosi tanpa inhibitor (miliinci/tahun)

$V_d$  : laju korosi dengan inhibitor (miliinci/tahun)

