
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 2005/2006

April/Mei 2006

EBB 316/3– Kakisan & Degradasi

Masa : 3 jam

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi DUA PULUH DUA muka surat yang bercetak dan EMPAT muka surat LAMPIRAN sebelum anda memulakan peperiksaan.

Kertas soalan ini mengandungi EMPAT soalan dari Bahagian A dan EMPAT soalan dari Bahagian B.

Jawab LIMA soalan. Jawab sekurang-kurangnya DUA soalan dari Bahagian A, DUA soalan dari Bahagian B dan SATU soalan dari mana-mana bahagian. Jika calon menjawab lebih daripada lima soalan hanya lima soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Mulakan jawapan anda untuk setiap soalan pada muka surat yang baru.

Semua jawapan hendaklah dijawab dalam Bahasa Malaysia walau bagaimanapun jawapan Bahagian B boleh dijawab dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

...2/-

BAHAGIAN A:**PART A:**

1. [a] Mengapakah keupayaan redoks (siri EMF) penting dalam kajian kakisan. Terangkan.

(20 markah)

*Why are redox potential (EMF Series) important in corrosion studies.
Explain.*

(20 marks)

- [b] Pengiraan termodinamik menunjukkan bahawa arah spontan tindakbalas $M + 2HCl = MCl_2 + H_2$ adalah ke arah kanan pada aktiviti-aktiviti 1 unit bagi bahan tindakbalas dan produk tindakbalas. Jika logam M diletakkan di dalam asid hidroklorik tertepu hidrogen mengandungi H^+ dan M^{2+} pada 1 unit aktiviti masing-masing, adakah kakisan akan berlaku?

(30 markah)

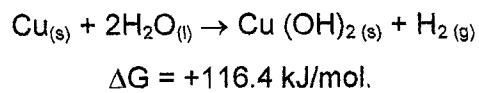
Thermodynamic calculations show that the spontaneous direction of the reaction $M + 2HCl = MCl_2 + H_2$ is to the right at 1 unit activities of the reactants and products. If metal M is placed in hydrogen – saturated hydrochloric acid containing H^+ and M^{2+} at unit activities, will corrosion occur?

(30 marks)

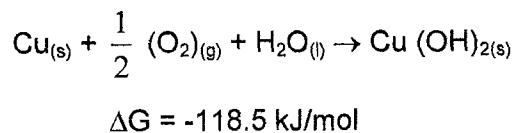
...3/-

[c] Berikut dipertimbangkan kemungkinan kakisan kuprum dalam air berudara dan air tanpa udara pada pH7:

(i) Tanpa kehadiran oksigen



(ii) Dengan kehadiran oksigen



Adakah kakisan akan berlaku dalam hal (i) & (ii), dan hitung daya elektromotif berkaitan dengan tindakbalas-tindakbalas tersebut:

(F = 96490 C/mol)

(50 markah)

...4/-

2. [a] Apakah yang dimaksudkan dengan ketumpatan arus pertukaran? Apakah kepentingan fizikal arus pertukaran? Apakah faktor-faktor yang mempengaruhi magnitud arus pertukaran?

(30 markah)

*What is exchange current density? What is its physical significance?
What factors influence its magnitude?*

(30 marks)

- [b] Suatu arus katod dikenakan (*impressed*) ke atas elektrod platinum terendam dalam suatu larutan asid sulfurik cair pada pH7, yang ditiup gas hidrogen. Keupayaan platinum yang dibaca diukur merujuk kepada elektrod hidrogen piawai adalah:

$$\begin{array}{ll} \text{pada } 100 \text{ A/m}^2 & - 0.151\text{V} \\ \text{pada } 1000 \text{ A/m}^2 & - 0.181\text{V} \end{array}$$

Hitung ketumpatan arus pertukaran ion hidrogen, ($i_{0(H)}$) ke atas platinum di bawah keadaan tersebut.

(70 markah)

A cathodic current is impressed on the platinum electrode immersed in a solution of dilute sulphuric acid of pH7 through which hydrogen gas is bubbled. The observed platinum potentials measured in respect to the standard hydrogen electrode were:

$$\begin{array}{ll} \text{at } 100 \text{ A/m}^2 & - 0.151\text{V} \\ \text{at } 1000 \text{ A/m}^2 & - 0.181\text{V} \end{array}$$

Calculate the hydrogen ion exchange current density ($i_{0(H)}$) on platinum under these conditions.

(70 marks)

...6/-

[c] Tafsirkan dan terangkan signifikan data kakisan yang berikut:

(i) Kakisan galvani suatu gandingan dalam larutan 1% NaCl.

| Logam Pertama | Kadar Kakisan mg/(dm ² -d) | Logam Kedua | Kadar Kakisan mg/(dm ² -d) |
|---------------|---------------------------------------|-------------|---------------------------------------|
| Keluli lembut | 183 | Kuprum | 0 |
| Keluli lembut | 176.1 | Tungsten | 5.2 |
| Keluli lembut | 9.8 | Aluminium | 105.9 |
| Keluli lembut | 0.4 | Zink | 688 |

(ii) Kakisan dalam larutan asid sulfurik 5%, pada suhu bilik.

| | Tertepu – udara | Tanpa Udara |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Keluli nirkarat | 0.4 mg/(dm ² -d) | 54.4 mg/(dm ² -d) |
| 67% Ni – 33% Cu (Monel) | 39.0 mg/(dm ² -d) | 6.5 mg/(dm ² -d) |

(60 markah)

...8/-

Interpret and explain the significance of the corrosion data as shown below:

- (i) *Galvanic corrosion of a couple in 1% NaCl solution.*

| First Metal | Corrosion Rate mg/(dm ² -d) | Second Metal | Corrosion Rate mg/(dm ² -d) |
|-------------------|--|--------------|--|
| Iron (mild steel) | 183 | Copper | 0 |
| Iron (mild steel) | 176.1 | Tungsten | 5.2 |
| Iron (mild steel) | 9.8 | Aluminum | 105.9 |
| Iron (mild steel) | 0.4 | Zinc | 688 |

- (ii) *Corrosion in 5% sulfuric acid, room temperature.*

| | Air - Saturated | Air Free |
|-------------------------|------------------------------|------------------------------|
| Stainless steel | 0.4 mg/(dm ² -d) | 54.4 mg/(dm ² -d) |
| 67% Ni - 33% Cu (Monel) | 39.0 mg/(dm ² -d) | 6.5 mg/(dm ² -d) |

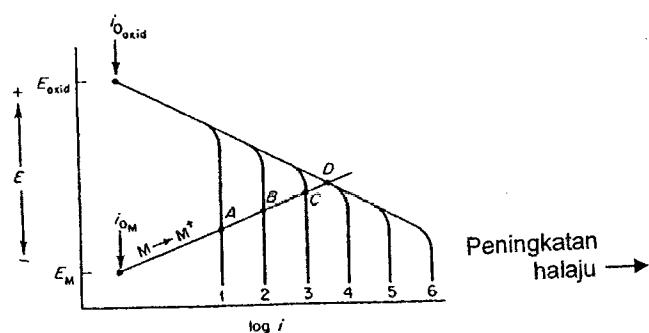
(60 marks)

...9/-

4. Kesan halaju ke atas kadar kakisan adalah kompleks dan bergantung kepada ciri-ciri logam dan persekitaran ia terdedah. Anda dikehendaki menerangkan kesan halaju ke atas kadar kakisan:

The effects of velocity on corrosion rate are complex and depend on the characteristics of the metal and the environment to which it is exposed. You are expected to explain the effect of velocity on the corrosion rate of:

- (i) Logam biasa terkakis dengan proses kated kawalan – pembauran sebagaimana ditunjukkan dalam Rajah 1.



Rajah 1: Kesan halaju ke atas kelakuan elektrokimia suatu logam biasa terkakis dengan proses kated di bawah kawalan – pembauran.

(50 markah)

... 10/-

- (i) A normal metal corroding with a diffusion – controlled cathodic process as given schematically in Figure 1.

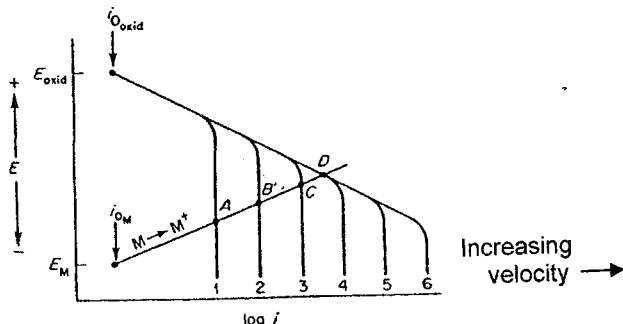
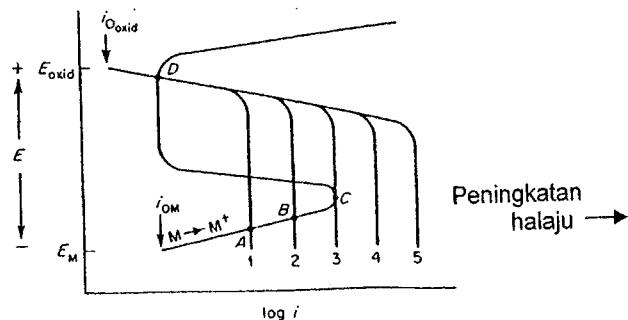


Figure 1: Effect of velocity on the electrochemical behavior of a normal metal corroding with a diffusion – controlled cathodic process.

(50 marks)

- (ii) Logam aktif-pasif terkakis dengan proses katod di bawah kawalan – pembauran sebagaimana ditunjukkan dalam Rajah 2.



Rajah 2: Kesan halaju ke atas kelakuan logam aktif-pasif terkakis dengan proses katod di bawah kawalan – pembauran.

(50 markah)

BAHAGIAN B:**PART B:**

5. Zink mengalami kakisan di bawah kawalan campuran di dalam larutan asid hidroklorik yang mempunyai pH 0.0 dan mengandungi ion Zn^{2+} dengan aktiviti 1 pada $25^{\circ}C$. Tindak balas katodik berlaku pada luas permukaan sebanyak 60% dan tindak balas anodik berlaku pada luas permukaan baki:

- (i) Kirakan kadar kakisan dalam A/m^2 .
- (ii) Kirakan keupayaan kakisan.
- (iii) Teknik pengutuban linear di aplikasikan kepada sampel zink yang luas permukaan $1 cm^2$, tentukan nilai rintangan pengutuban yang boleh tentu ukur.

Data: Penukaran ketumpatan arus bagi Zn dan hidrogen pada zink masing-masing adalah sebanyak 0.1 dan $10^{-4} A/m^2$.

Pemindahan koefisien pada proses anodik = pemindahan koefisien pada proses katodik = 0.5

$$E_{Zn++/Zn}^0 = -0.763V$$

(100 markah)

...13/-

Zinc is corroding under mixed control in a solution of deaerated hydrochloric acid with a pH of 0.0 and containing Zn^{2+} ion with an activity of 1 at $25^{\circ}C$. The cathodic reaction occurs on the 60% of the entire surface and the anodic reaction on the remainder:

- (i) Calculate the corrosion rate in A/m^2 .
- (ii) Calculate the corrosion potential.
- (iii) The linear polarization technique is applied to a zinc sample with a surface area of 1 cm^2 , calculate the value of polarization resistance that can be measured.

Data: Exchange current densities for Zn and for hydrogen on Zn are 0.1 and 10^4 A/m^2 respectively.

Transfer coefficient of anodic process = transfer coefficient of cathodic process = 0.5.

$$E^0_{Zn^{++}/Zn} = -0.763V$$

(100 marks)

...14/-

6. Permukaan pada sekeping duit syiling telah disadurkan dengan selapis gangsa yang mempunyai ketebalan sebanyak $50\mu\text{m}$. (Ketumpatan = 8820 kg/m^3) yang mengandungi 88 wt% tin (Sn) dan 12% kuprum dengan tujuan untuk meningkatkan kerintangan kakisan (Cu) dan rintangan lelasan. Lapisan gangsa ini dibentuk melalui proses elektropenyaduran dan ianya (setiap logam yang berada di dalam tab elektropenyaduran) tersadur secara serentak. Sekiranya tab tersebut direka dengan menghadkan ketumpatan arus bagi enapan kuprum sebanyak 50.0 A/m^2 dan menetapkan suhu tab pada 25°C , dengan menganggap duit syiling tersebut sebagai satah elektrod, kirakan:
- Jumlah ketumpatan arus katodik.
 - Keupayaan pada katod (Volt Vs SHE).
 - Masa (dalam minit), yang diperlukan untuk membuat lapisan setebal $50\mu\text{m}$.

| Tindak balas | $E^0, \text{V vs. SHE}$ | Koefisien pemindahan proses katodik | $I_0, \text{A/m}^2$ | Berat atom |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------------|------------|
| $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ | + 0.337 | 0.46 | 11.0 | 63.54 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$ | - 0.140 | 0.15 | 0.042 | 118.69 |

Aktiviti ion tin = 1

(100 markah)

... 15/-

The surface of a coin is plated with a $50\mu\text{m}$ thick layer of a bronze (density = 8820 kg/m^3) consisting of 88wt % tin (Sn) and 12 % copper (Cu) to increase its corrosion and abrasion resistances. This bronze coating is formed by the simultaneous electrodeposition of each metal from a special electroplating bath (alloy plating). If the bath is designed such that the limiting current density for copper deposition is 50.0 A/m^2 and the bath is maintained at temperature of 25°C , calculate by assuming coin is a planar electrode:

- (i) Total cathodic current density
- (ii) Potential of cathode in volt vs. SHE
- (iii) The time in minutes, required to achieve a coating thickness of $50 \mu\text{m}$.

| Reaction | $E^\ominus \text{ V vs. SHE}$ | Coefficient transfer of cathodic process | $I_0, \text{ A/m}^2$ | Atomic weight |
|-----------------------------------|-------------------------------|--|----------------------|---------------|
| $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu}$ | + 0.337 | 0.46 | 11.0 | 63.54 |
| $\text{Sn}^{2+} + 2e = \text{Sn}$ | - 0.140 | 0.15 | 0.042 | 118.69 |

Activity of tin ion is unity.

(100 marks)

...16/-

7. Kirakan jumlah anod dalam setiap kambus balik bila sistem ICCP menggunakan tiga kambus balik bagi dua talian paip yang disusun secara selari dengan menggunakan anod jenis Fe-Si. Sistem ICCP yang direkabentuk mestilah direka bagi kegunaan sehingga 20 tahun (jangka hayat perlindungan katodik).

| | | |
|---------------|------------------------|----------------------------|
| Dimensi paip: | - diameter: | 711.2mm (28inci) |
| | - ketebalan: | 15.9mm (0.625inci) |
| | - panjang talian paip: | 50 km |
| | - ρ_{paip} : | 0.2×10^{-6} ohm.m |
| | - ω : | 2000 ohm.m ² |
| | - ρ_{tanah} : | 30 ohm.m |

ICCP anod → Fe-Si (aloi besi yang mempunyai kadar silikon tinggi)

| | |
|---|-------------|
| Berat bagi anod tunggal: | 21 kg |
| Diameter anod: | 2 inci |
| Panjang anod: | 60 inci |
| Kadar penggunaan anod: | 0.5kg/tahun |
| Faktor penggunaan anod: | 0.8 |
| Diameter kambus balik: | 8 inci |
| Panjang kambus balik: | 80 inci |
| Rintangan kambus balik: | 50 ohm.cm |
| Jarak antara dua anod yang dicadangkan: | 6 m |

(100 markah)

Calculate the number of anodes in each groundbed if the ICCP system uses three groundbeds for two parallel pipelines using Fe-Si anodes. The ICCP has to be designed for 20 years (cathodic protection life time).

| | | |
|------------------------|--------------------------|------------------------------------|
| <i>Pipe dimension:</i> | - diameter: | 711.2mm (28inches) |
| | - thickness: | 15.9mm (0.625inches) |
| | - length of pipeline: | 50 km |
| | - ρ_{pipe} : | $0.2 \times 10^{-6} \text{ ohm.m}$ |
| | - ω : | 2000 ohm.m^2 |
| | - ρ_{soil} : | 30 ohm.m |

ICCP anode → Fe-Si (high silicon iron alloy)

| | |
|---|--------------|
| <i>Weight of single anode:</i> | 21 kg |
| <i>Diameter of anode:</i> | 2inches |
| <i>Length of anode:</i> | 60inches |
| <i>Consumption rate:</i> | 0.5kg/A.year |
| <i>Utilization factor:</i> | 0.8 |
| <i>Diameter of backfill:</i> | 8 inches |
| <i>Length of backfill:</i> | 80 inches |
| <i>Resistivity of backfill:</i> | 50 ohm.cm |
| <i>Recommended distance between two anodes:</i> | 6 m |

(100 marks)

... 18/-

8. [a] Sila nyatakan sejenis logam / aloi yang mempunyai rintangan kakisan yang tinggi bagi setiap persekitaran yang telah diberikan seperti di dalam jadual di bawah ini. Sila kepilkan helaian ini bersama kertas jawapan.

| No | Persekutaran/ keadaan | Logam/Aloi |
|-----|--|------------|
| 1. | Asid nitrik | |
| 2. | Kaustik | |
| 3. | Asid hidroklorik | |
| 4. | Asid hidroklorik panas | |
| 5. | Asid sulfurik yang dicairkan | |
| 6. | Atmosfera laut | |
| 7. | Air suling | |
| 8. | Larutan pengoksidaan yang panas (kuat) | |
| 9. | Asid sulfurik pekat | |
| 10. | Air laut | |

(20 markah)

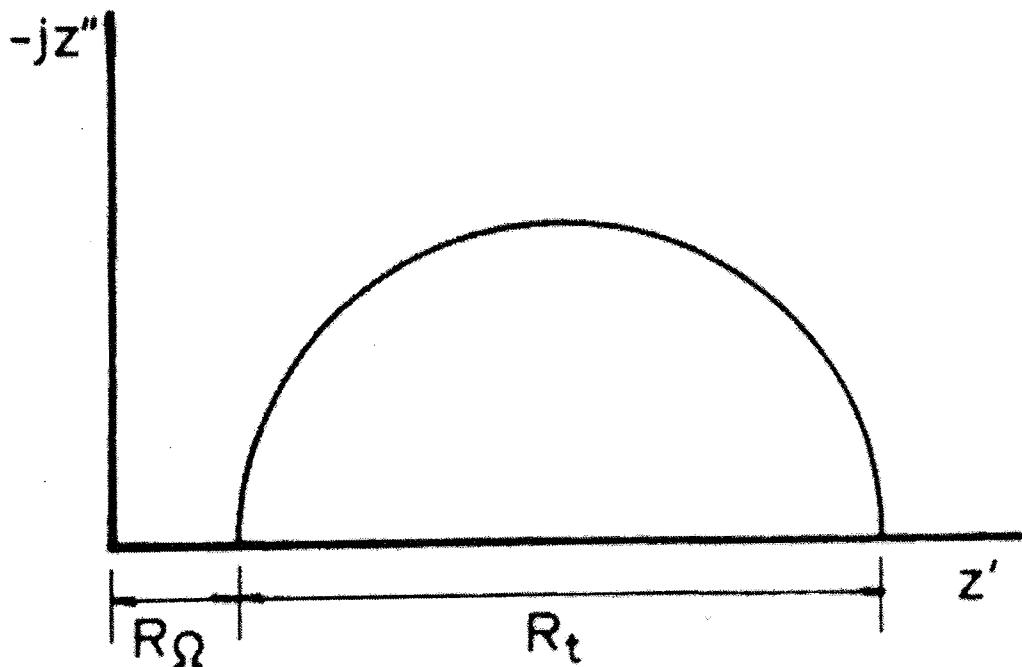
Write one of the proper metal / alloys that show high corrosion resistance for every environment listed in the following table. Please attach this sheet with answer script.

| No | Environment | Metal/Alloy |
|-----|--------------------------------------|-------------|
| 1. | <i>Nitric Acid</i> | |
| 2. | <i>Caustic</i> | |
| 3. | <i>Hydrochloric Acid</i> | |
| 4. | <i>Hot Hydrochloric Acid</i> | |
| 5. | <i>Dilute Sulfuric Acid</i> | |
| 6. | <i>Coastal atmospheric</i> | |
| 7. | <i>Distilled water</i> | |
| 8. | <i>Hot strong oxidizing solution</i> | |
| 9. | <i>Concentrated sulfuric acid</i> | |
| 10. | <i>Sea water</i> | |

(20 marks)

...20/-

- [b] Spektrum Impedan yang diperolehi daripada pengukuran EIS pada sekeping logam yang terkakis secara aktif di dalam larutan berasid adalah seperti yang ditunjukkan di dalam Rajah 3.
- Lakarkan litar kesetaraan elektrik yang mungkin berlaku pada antara muka (*interface*) di antara logam dan elektrolit.
 - Pemindahan rintangan cas telah ditentukan dengan menggunakan 'curve fitting'. Keputusan ini menunjukkan bahawa $R_p = 50 \Omega$ untuk kawasan yang terdedah 4cm^2 . Kirakan kadar kakisan di dalam unit mm/tahun.
- Data: Kecerunan Tafel pada proses anodik dan katodik masing-masing adalah 30 dan 100 mV/dekad.



Rajah 3

(50 markah)

...21/-

A piece of metal is actively corroding in the a deaerated acid solution. The impedance spectra obtained from EIS measurement is presented in Figure 3.

- (i) Sketch the possible electrical circuit equivalent at the interface between metal and electrolyte.
- (ii) Charge transfer resistance is determined using curve fitting procedure. This resulted in $R_P = 50 \Omega$ for exposed area 4cm^2 . Calculate the corrosion rate in mm/year.

Data: Tafel slopes of anodic and cathodic processes are equal to 30 and 100mV/decade respectively.

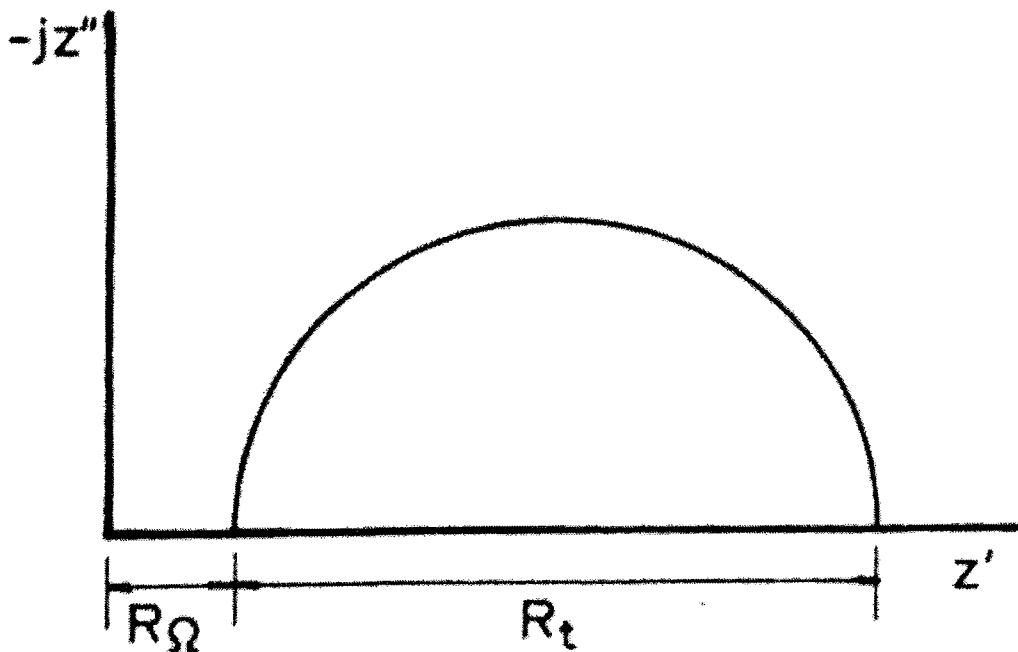


Figure 3

(50 marks)

...22/-

- [c] Sekeping keluli sedang mengalami proses kakisan di dalam larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tenu yang mengandungi 35g/l NaCl. Nilai purata R_p yang diperolehi dari pengukuran EIS adalah $2700 \Omega\text{.cm}^2$. Kadar kakisan kemudiannya didapati menurun apabila sejumlah $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ ditambah dan nilai purata R_p bagi keluli di dalam larutan ini adalah sebanyak $20634 \Omega\text{.cm}^2$. Kirakan kecekapan perencat daripada kakisan perencat dan bincangkan secara ringkas bagaimana mekanisma perencatan pada perencat tersebut. (Sila gunakan Rajah Evans di dalam perbincangan anda).

(30 markah)

A piece of steel is corroding in a solution of saturated $\text{Ca}(\text{OH})_2$ which contains 35g/l NaCl. The average value of R_p obtained from EIS measurement is $2700 \Omega\text{.cm}^2$. The corrosion rate is then reduced by adding a certain amount of $[\text{Ca}(\text{NO}_2)_2]$ and the average value of R_p of steel in this solution is $20634 \Omega\text{.cm}^2$. Calculate the inhibition efficiency of the corrosion inhibitor and then discuss briefly the inhibition mechanism of the inhibitor (you must use Evans Diagrams for your discussion).

(30 marks)

LAMPIRAN

Below is a list of formulas that can be utilized to solve exam questions in Part B.

$$r = \frac{\rho_p}{\pi i(D-i)} \text{ ohm/m}$$

$$g = \frac{\pi D}{\omega} \text{ S/m}$$

$$\alpha = \sqrt{\epsilon_r} \text{ m-1}$$

$$\Delta E_0 = \Delta E_x \cosh(\alpha x) \text{ volt}$$

$$I_0 = \frac{\Delta E_0}{r_p} \tanh(\alpha x) \text{ A}$$

$$I_R = I_0 \cdot Sf1 \text{ A}$$

$$W_0 = \frac{V_C I_R}{U} \text{ kg}$$

$$n = \frac{W_0}{w} \times SF_2 \text{ pieces}$$

$$R_{anode-to-backfill} = \frac{\rho_{backfill}}{2\pi l_{anode}} \left[\ln \frac{4l_{anode}}{r_{eff-anode}} - 1 \right] \text{ ohm}$$

$$R_{backfill-to-soil} = \frac{\rho_{soil}}{2\pi l_{backfill}} \left[\ln \frac{4l_{backfill}}{r_{backfill}} - 1 \right] \text{ ohm}$$

$$r_{eff} = \left[\frac{U \text{initial cross section area}}{\pi} \right]^{1/2} = \left[\frac{U \pi r^2}{\pi} \right]^{1/2} \text{ cm}$$

$$F = 1 + \frac{\rho_{soil}}{\pi S_a R_{total}} \ln(0.656 \times n)$$

LAMPIRAN

$$R_{groundbed} = \frac{R_{v, total}}{n} \times F \text{ Ohm}$$

$$i_t = i - i_0 = i_0 \left[\exp\left(\frac{-\alpha F \eta_{ac}}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-\vec{\alpha} F \eta_{ac}}{RT}\right) \right]$$

$$i_{coating} = \frac{B}{Rp} \quad B = \frac{b_{an} \cdot b_{ca}}{2.303(b_{an} + b_{ca})}$$

Weight of metal deposited (g) = (I.t /96500).(atomic weight/n)
 Berat logam yang diendapkan = (I.t/96500).(JAR/n)

Penetration rate = weight of metal deposited/density, mm/year
 Kadar penipisan = berat logam yang diendapkan/ketumpatan, mm/tahun

r = pipe radius (jejari paip)

D = pipe diameter (diameter paip)

t = pipe thickness (tebal paip)

r_{eff} = effective radius of anode (jejari berkesan dari pada anod)

R_V = resistance of vertical anode (rintangan anod vertical)

ρ_p = resistivity of pipe (ketumpatan rintangan paip)

ρ = resistivity of soil/backfill (ketumpatan rintangan tanah/kambus balik)

g = coating conductivity (kekonduktifan salutan)

α = attenuation constant (pemalar pelemahan)

ω = specific resistance of the coating (kerintangan spesifik salutan)

S_a = distance between two anodes (jarak antara dua anod)

i_T = total current density (ketumpatan arus total)

LAMPIRAN

I_0 = exchange current density (ketumpatan arus pertukaran)

$\leftarrow i$ = current density of oxidation reaction (ketumpatan arus tindak balas pengoksidaan)

$\rightarrow i$ = current density of reduction reaction (ketumpatan arus tindak balas penurunan)

$U = [\text{initial cross section area} + \text{final cross section area}] / 2$
([keratan rentas semula + keratan rentas akhir] / 2)

U = utility factor (faktor penggunaan)

n = number of anodes in one ground bed (bilangan anod dalam satu ground bed)

ΔE_0 = potential shift at drainage point (anjakan keupayaan pada titik pengeluaran)

ΔE_x = potential shift at x point (anjakan keupayaan pada x point
(anjakan keupayaan pada titik x)

x = distance from drainage point (jarak daripada titik pengeluaran)

W_0 = total weight of anode (berat total anod)

Y = life time, years (jangka hayat, tahun)

C = consumption rate of anode (kadar penggunaan anod)

I_R = total current output of rectifier (keluaran arus total rectifier)

SF = safety factor (faktor keselamatan)