

Marija Riđošić¹, Milorad Tomić^{1*}, Regina Fuchs Godec²,
Miomir Pavlović¹

¹Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik, Republika Srpska, ²Univerzitet u Mariboru, Fakultet za hemiju i hemijsko inženjerstvo, Maribor, Slovenija

Naučni rad

ISSN 0351-9465, E-ISSN 2466-2585

UDC:620.197.3:669.14.669.5

doi: 10.5937/ZasMat1704475R



Zastita Materijala 58 (4)

475 - 486 (2017)

Ekstrakt žalfije kao inhibitor korozije čelika i bakra

IZVOD

Zaštita od korozije čelika i bakra vršena je obradom korozione sredine primenom ekstrakta žalfije različitih koncentracija (0.5, 1 i 1.5 g/dm³), kao zelenog inhibitora, u rastvorima 3% NaCl i 4% HCl. Brzina korozije čelika i bakra u pripremljenim rastvorima merena je gravimetrijskom metodom i elektrohemijskim metodama (Tafelovom metodom ekstrapolacije i spektroskopijom elektrohemijske impedanse).

Najveći stepen zaštite čelika u 3% NaCl je pri koncentraciji žalfije 1.5 g/dm³ u vremenskom intervalu od 6h i iznosi $z = 97.5\%$. Koncentracije žalfije 1.0 i 1.5 g/dm³ u 3% NaCl pokazuju veoma dobro inhibitorско dejstvo, jer je srednji zaštitni faktor 78.5% odnosno 95.3%. Ovi rezultati preporučuju žalfiju kao mogući inhibitor pri zaštiti čelika u rastvorima 3% NaCl. Zaštita čelika u 4% HCl je znatno manja i stepen zaštite se kreće do 64,5%, što žalfiju može preporučiti kao zeleni inhibitor korozije za neki kraći period.

Najveći stepen zaštite bakra u 3% NaCl je pri koncentraciji žalfije 1 g/dm³ i iznosi 60,04%, dok pri koncentraciji ekstrakta žalfije 1,5 g/dm³ $z = 53\%$ u vremenskom intervalu od 6 sati. Međutim, isti rastvori u vremenskom intervalu od 4 i 24 h deluju katalitički na proces korozije bakra, te se ekstrakt žalfije ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra u 3% NaCl. Najveća dostignuta vrednost zaštitnog faktora ekstrakta žalfije na koroziju bakra u 4% HCl je 59,96% u rastvoru koji sadrži 1 g/dm³ ekstrakta žalfije. Ostvarena vrednost zaštitnog faktora nije dovoljna da se ekstrakt žalfije preporuči kao inhibitor korozije bakra u 4% HCl.

Rezultati dobijeni elektrohemijskim merenjima su u skladu sa rezultatima dobijenim gravimetrijskom metodom, te se mogu preporučiti kao brze metode za pouzdana koroziona ispitivanja.

Ključne reči: zeleni inhibitori, korozija čelika i bakra, ekstrakt žalfije, spektroskopija elektrohemijske impedanse, Tafelovi polarizacioni dijagrami.

1. UVOD

Sve veća briga za očuvanje životne sredine dovela je do postavljanja strožih kriterijuma u pogledu korištenja hemikalija koje mogu imati štetan uticaj na živa bića i okolinu, što je dovelo do potpunog smanjivanja ili potpunog prestanka upotrebe određenog broja vrlo efikasnih korozionih inhibitora. Zbog toksičnosti ograničena je upotreba amina, oksidi arsena i propargil alkohola koji su se morali potpuno zameniti s manje toksičnim inhibitorima.

U savremenoj industriji korozija predstavlja ozbiljan problem. Korozija metala mnogo košta savre-

meni svet. Procena je da u SAD na troškove od korozije ide 3,1% BDP, tj. da se danas u SAD zbog korozije troši preko \$1000 milijardi, a 2010 godine taj trošak je iznosio oko \$578 milijardi. Troškovi zaštite od korozije i uklanjanje posledica su neophodni, jer ako se ne preduzmu, cele konstrukcija i postrojenje u vrlo kratkom vremenskom periodu dolazi u situaciju da postaje neupotrebljiva za svoju namenu. Osnovne metode zaštite od korozije su: izbor materijala, premazi i prevlake, obrada korozione sredine, elektrohemijska zaštita i dizajn [1-4].

Buduća istraživanja u ovoj oblasti biće usmerena ka dobijanju potpuno ekološki prihvatljivih inhibitora (tzv. „zelenih inhibitora“). Ti inhibitori treba da imaju što veću efikasnost i ekonomičnost, u cilju smanjenja korozije obradom korozione sredine i da nisu toksični. Zeleni inhibitori trebaju da zadovolje sedeće zahteve i ispunjavaju sledeće uslove: da su biljnog ili životinjskog porekla, da su biorazgradivi i da ne sadrže teške metale što ih čini

*Autor za korespondenciju: Milorad Tomić

E-mail: mtomicc@yahoo.com

Rad primljen: 30. 07. 2017.

Rad prihvaćen: 06. 09. 2017.

Rad je dostupan na sajtu: www.idk.org.rs/casopis

ekološki prihvatljivim. U poslednje vreme, istraživanja ekstrakata biljaka je područje velikog interesa istraživača, kada je reč o inhibitorima korozije. Ekstrakte najčešće čini mešavina spojeva koji sadrže kiseonik, sumpor, fosfor i azot, koji su prirodni antioksidansi, jeftini i ne štete okolini. Inhibitorski učinak ekstrata nekih biljaka postiže se zahvaljujući prisutnosti tanina u njihovom sastavu [5-14].

Cilj ovog rada je bio da se ispita koroziona postojanost čelika i bakra, kao najčešće korišćenih konstrukcionog metala, u neinhibiranim i inhibiranim rastvorima 3% NaCl i 4% HCl u zavisnosti od vremena. Obrada korozione sredine vršena je različitim koncentracijama ekstrata žalfije kao zelenog inhibitora korozije, a ispitivan je njen uticaj na brzinu procesa korozije. Takođe, cilj je bio da se odredi optimalna koncentracija žalfije kao inhibitora korozije u tim rastvorima.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

U eksperimentalnom radu korišćeni su uzorci čelika i bakra dimenzija (30x30x1)mm. Ispitivano je inhibitorsko dejstvo žalfije na korozioni proces uzoraka čelika gravimetrijskom i elektrohemijomskom metodom u rastvorima rastvorima 3% NaCl i 4% HCl. Svi uzorci su podvrgnuti hemijskoj pripremi, a potom je izvršeno ispitivanje brzine korozije u neinhibiranim i inhibiranim rastvorima. Eksperimenti su vršeni u zatvorenom prostoru na sobnoj temperaturi.

Uzorci čelika su pre potapanja u korozione rastvore, pripremani na identičan način: odmašćivanje deterdžentom, ispiranje sa protočnom i destilovanom vodom, hemijsko odmašćivanje 20 min. na temperaturi 80-90 °C u rastvoru (NaOH c = 30 – 40 g/dm³, Na₂CO₃ c = 40 – 50g/dm³ i Na₃PO₄ x 10H₂O c = 3 – 5 g/dm³). Uzorci su ponovo ispirani protočnom i destilovanom vodom i potapani u rastvor za nagrizanje (20%H₂SO₄ u vremenu t = 1min. na temperaturi 60-70 °C). Nakon nagrizanja uzorci su ispirani protočnom i destilovanom vodom i 96% etanolom, a potom je vršeno sušenje. Sušenje uzorka je izvođeno u trajanju od 5 min, ventilatorskom grejalicom, nakon čega se pristupilo merenju uzorka. Izmerena masa je predstavljala početnu masu uzorka pre korozije. Nakon merenja vršeno je aktiviranje površine uzorka 20%H₂SO₄ pri t = 60 – 70 °C i vremenu τ = 2s. Potom je uzorak ispiran protočnom i destilovanom vodom i kao takav potapan u neinhibirane, odnosno ihibirane rastvore.

Pločice od bakra su pripremane na sledeći način: odmašćivanje deterdžentom; ispiranje protočnom i destilovanom vodom; potapanje u pripremljen rastvor za nagrizanje (HNO₃ : H₂O =1:1) u vremenu od 20 sekundi; ispiranje protočnom i

destilovanom vodom; potapanje u 96% alkohol; sušenje 15 minuta. Nakon sušenja vršeno je merenje početne mase, potom aktiviranj površine uzorka u rastvoru za nagrizanje 2s.

Nakon toga uzorci su potapani u pripremljene inhibirane i neinhibirane rastvore u vremenskom intervalu od 2, 4, 6 i 24 časa. Nakon isteka vremena, uzorci su vađeni iz rastvora i vršeno je ispiranje u protočnoj i destilovanoj vodi i sušenje uzoraka ventilatorskom grejalicom 15 minuta. Nakon sušenja vršeno je merenje uzoraka i dobijana je konačna masa. Na osnovu gubitka mase uzoraka bakra za vreme provedeno u pripremljenim rastvorima računati su negativni maseni pokazatelji korozije K_m^- (g/m²h), dubinski pokazatelj korozije π (mm/god), stepen efikasnosti (stepen zaštite inhibitora) z.

Ekstrakt žalfije je dobijen ekstrakcijom žalfije sa alkoholom (96% CH₃-CH₂-OH). Uparavanjem ekstrakta određene zapremine je odeđen sadržaj suve materije (ekstrakta žalfije) kao suvi ostatak. Potom je dobijeni ekstrakt (preračunato na suhu materiju) dodavan je u 3% NaCl i 4% HCl, u različitim koncentracijama. Na taj način pripremljeni su sledeći rastvori za ispitivanje korozije čelika i bakra:

- Rastvor 1. 3% NaCl;
- Rastvor 2. 3% NaCl + 0,5 g/dm³žalfije
- Rastvor 3. 3% NaCl + 1,0 g/dm³žalfije;
- Rastvor 4. 3% NaCl + 1,5 g/dm³žalfije;
- Rastvor 5. HCl 4%;
- Rastvor 6. HCl 4% + 0,5 g/dm³žalfije;
- Rastvor 7. HCl 4% + 1,0 g/dm³žalfije;
- Rastvor 8. HCl 4% + 1,5 g/dm³žalfije;

Na osnovu gubitka mase uzoraka čelika za vreme provedeno u pripremljenim rastvorima računati su negativni maseni pokazatelj korozije K_m^- , dubinski pokazatelj korozije π, stepen efikasnosti (stepen zaštite inhibitora) z. Takođe, za sve uzorke

računate su i srednje vrednosti \bar{K}_m^- , $\bar{\pi}$, \bar{z} .

Elektrohemijomska merenja vršena su pomoću potencioštata/galvanostata /ZRA Gamry Series GTM.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

U tabelama 1 i 2 prikazane su vrednosti pokazatelja korozije čelika u rastvorima 1-8. dobijne gravimetrijskom metodom [16,17].

Efikasnost žalfije, kao inhibitora korozije, je ispitivana i elektrohemijomskim metodama. Za merenje brzine korozije korišćena je metoda ekstrapolacije (snimljeni su Tafelovi dijagrami) iz kojih je izmeren korozioni potencijal i struja korozije. Takođe, snimane su i Nyquist-ove krive metodom spektroskopije elektrohemijske impedanse (SEI).

Tabela 1. Pokazatelji korozije čelika u rastvorima 1-4.

Table 1. Corrosion indicators of steel in solutions 1-4

Pokazatelji korozije	Rastvor 1 3% NaCl bez inhibitora				Rastvor 2 3% NaCl+ 0,5g/dm ³ žalfije				Rastvor 3 3% NaCl+ 1g/dm ³ žalfije				Rastvor 4 3% NaCl+ 1,5g/dm ³ žalfije			
	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
τ (h)	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
Δm (g)	0.0016	0.003	0.0020	0.0044	0.0009	0.0028	0.0009	0.0043	0.0009	0.0016	0.001	0.0043	0.0008	0.0020	0.0006	0.0033
K_m (g/m ² h)	0.41666	0.78125	0.52083	1.14533	0.11718	0.36458	0.23437	0.55989	0.078125	0.13888	0.08680	0.37326	0.01736	0.04340	0.01302	0.07161
\bar{K}_m (g/m ² h)	0.71601				0.31900				0.16926				0.03634			
z (%)	0	0	0	0	71.8	53.3	55	51.1	81.2	82.2	83.3	67.41	95.8	94.4	97.5	93.7
\bar{z} (%)	0				57.8				78.5				95.3			
π (mm/god)	0.51122	0.95850	0.63900	1.40519	0.14377	0.44730	0.28754	0.68692	0.09585	0.17039	0.10649	0.45794	0.02122	0.05324	0.01597	0.08785
$\bar{\pi}$ (mm/god)	0.87847				0.39138				0.20766				0.04457			

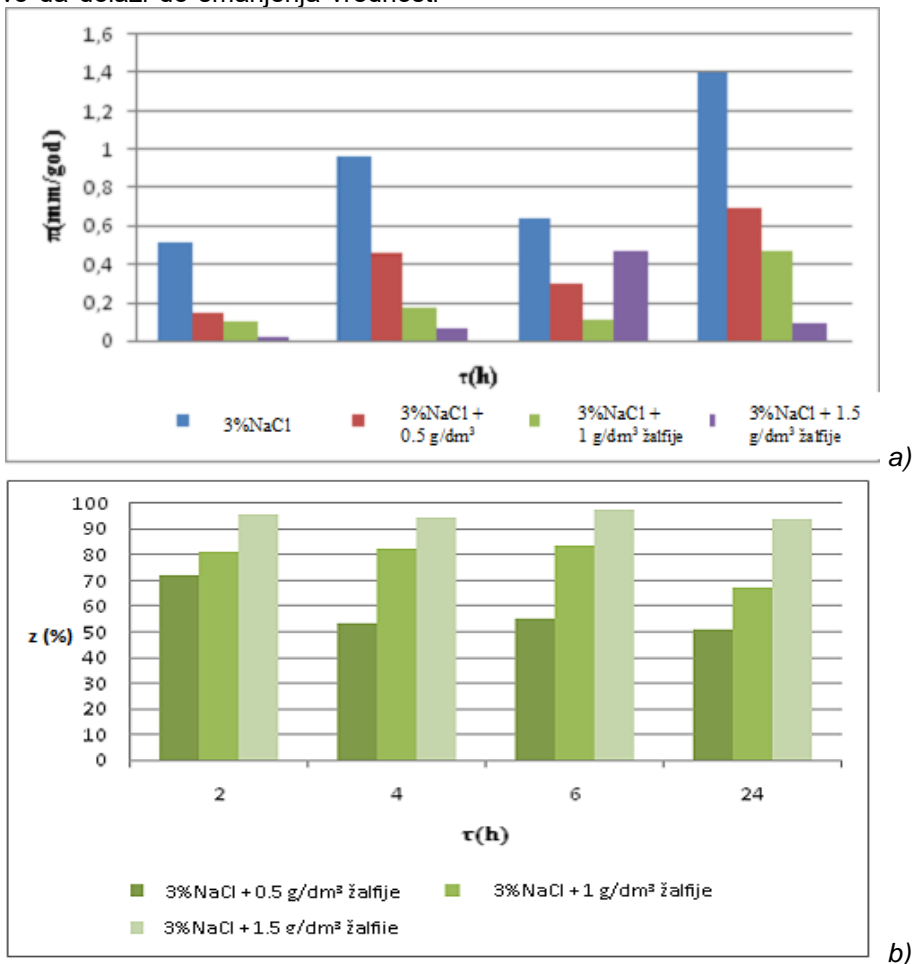
Tabela 2. Pokazatelji korozije čelika u rastvorima 5-8

Table 2. Corrosion indicators of steel in solutions 5-8

Pokazatelji korozije	Rastvor 5 4%HCl bez inhibitora				Rastvor 6 4%HCl+0,5g/dm ³ žalfije				Rastvor 7 4%HCl +1g/dm ³ žalfije				Rastvor 8 4%HCl+1,5g/dm ³ žalfije			
	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
τ (h)	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
Δm (g)	0.0023	0.0025	0.0048	0.0045	0.0010	0.0010	0.0020	0.0045	0.0012	0.0012	0.0020	0.0040	0.0012	0.0009	0.0017	0.0044
K_m (g/m ² h)	0.5989	0.3255	0.4166	0.0976	0.2604	0.1302	0.2604	0.0976	0.312	0.1562	0.1736	0.0868	0.3120	0.1171	0.1475	0.0954
\bar{K}_m (g/m ² h)	0.3596				0.1871				0.1822				0.1681			
z (%)	0	0	0	0	56.52	60	37.5	0	47.7	51.9	58.3	11.11	47.82	64	64.5	2.2
\bar{z} (%)	0				38.505				42.25				44.63			
π (mm/god)	0.6675	0.3993	0.5111	0.1198	0.3194	0.1597	0.3194	0.1198	0.3834	0.1917	0.2130	0.1064	0.3834	0.1437	0.1810	0.1171
$\bar{\pi}$ (mm/god)	0.4244				0.2299				0.2236				0.2063			

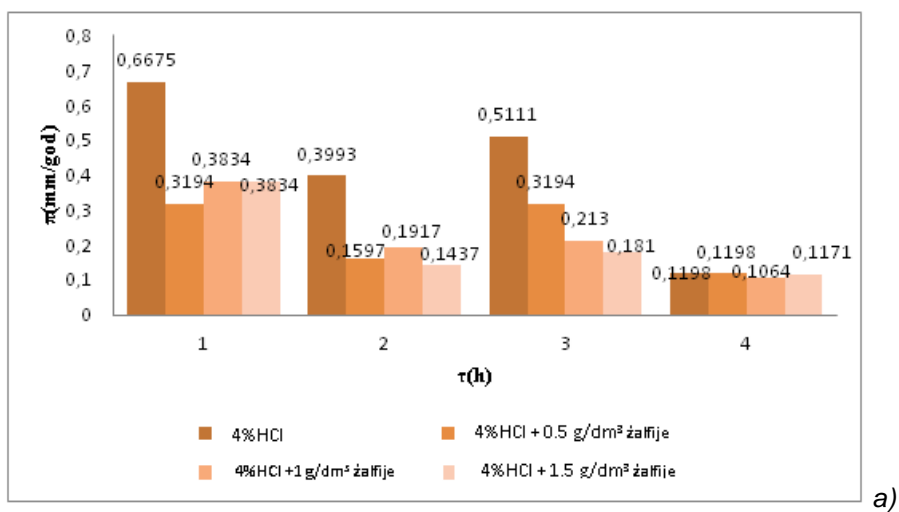
Na slici 1a dat je prikaz dubinskog pokazatelja korozije čelika, a na slici 1b prikaz zavisnosti zaštitnog faktora od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 1-4. Sa slike 1a je uočljivo da dolazi do smanjenja vrednosti

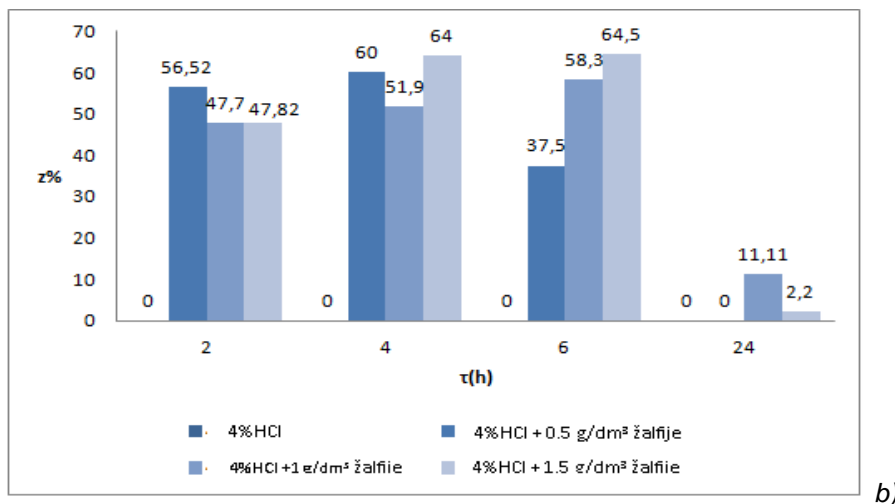
dubinskog pokazatelja korozije čelika sa vremenom. Najmanja vrednost dubinskog pokazatelja korozije je π (0.01597 mm/god) u 3% NaCl + 1,5 g/dm³ za vreme od 6h.



Slika 1. Grafički prikaz a) dubinskog pokazatelja korozije čelika b) zaštitnog faktora z (%), od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 1-4.

Figure 1. Graphic view of a) depth indicator of corrosion of steel, b) protective factor z (%), depending on exposure time to corrosion environment in solutions 1-4





Slika 2. Grafički prikaz a) dubinskog pokazatelja korozije čelika b) zaštitnog faktora z (%), od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 5-8.

Figure 2. Graphic view of a) depth indicator of corrosion of steel, b) protective factor z (%), depending of exposure time to corrosion environment in solutions 5-8

Sa slike 1b se vidi da su vrednosti zaštitnog faktora u rastvorima 2-4 približno iste za sve vremenske intervale pri istoj koncentraciji žalfije. Takođe, vidi se da pri koncentraciji žalfije od 1.5 g/dm³ (Rastvor 4.) zaštitni faktor ima vrednost od 93.7 do 97.5% pri svim vremenima ispitivanja. Ovaj podatak ukazuje da je žalfija, pri koncentraciji 1.5 g/dm³ u 3% NaCl, veoma efikasan inhibitor korozije.

Na slici 2a dat je grafički prikaz vrednosti dubinskog pokazatelja korozije čelika, a na slici 2b prikaz zavisnosti zaštitnog faktora od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 5-8.

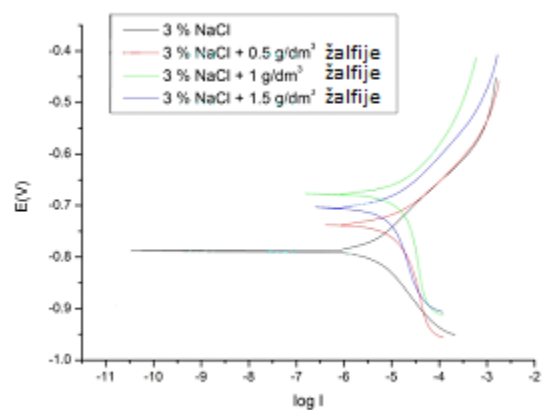
Sa slike 2a može se zapaziti da je najmanja vrednosti dubinskog pokazatelja korozije u rastvoru 8 u svim ispitivanim vremenima i kreće se od 0.1065 mm/god do 0.1198 mm/god. Takođe, uočljivo je smanjenje dubinskog pokazatelja korozije sa vremenom za sve rastvore.

Sa slike 2b primećuju se i veoma bliske vrednosti zaštitnog faktora u rastvorima 5-8 za sva ispitivana vremena. Najveća vrednost zaštitnog faktora dobijena je nakon vremena potapanja čelika u rastvor 8 od 6h ($z = 64.5\%$).

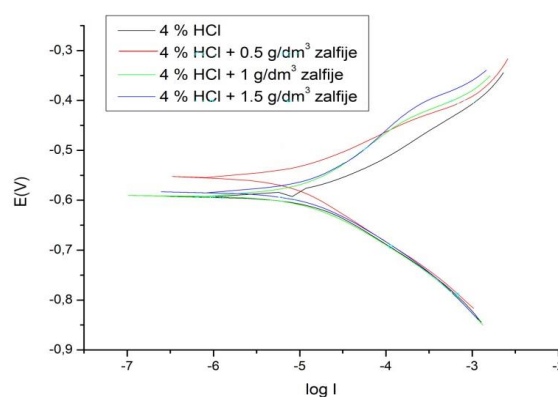
Na slici 3 su prikazani Tafelovi dijagrami zavisnosti potencijala (E) od logaritma struje ($\log I$) u 3% NaCl sa različitim koncentracijama žalfije.

Sa slike 3 se može videti da se snimljene Tafelove krive za čelik bitno razlikuju u rastvorima 3% NaCl.

Sa snimljenih polarizacionih dijagrama može se videti da se sa promenom koncentracije žalfije dobijaju različiti polarizacioni dijagrami, što ukazuje na uticaj koncentracije žalfije na korozioni proces.



a)



b)

Slika 3. Tafelovi polarizacioni dijagrami za čelik a) 3% NaCl b) 4% HCl sa različitim koncentracijama žalfije

Figure 3. Tafel polarization slopes for steel in a) 3% NaCl b) 4% HCl with different concentration of sage extract

U tabeli 3. prikazane su vrednosti struje korozije i korozionog potencijala koji su softverski izra-

čunati na potenciostatu /galvanostatu/ZRA Gamry Series G™ 750 sa snimljenih Tafelovog dijagrama.

Tabela 3. Izračunate vrednosti korozionog potencijala i struje korozije sa snimljenih Tafelovih dijagrama za čelik u rastvorima 1-8.

Table 3. Values of corrosion potential and corrosion current calculated with Tafel slopes for steel in solutions 1-8

Rastvor	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μ A)	Rastvor	E_{kor} (mV)	I_{kor} (μ A)
3% NaCl	-787.3	10.87	4% HCl	-592.5	13.89
3% NaCl + 0.5 g/dm ³ žalfije	-736.9	23.3	4% HCl + 0.5 g/dm ³ žalfije	-553.5	6.535
3% NaCl + 1 g/dm ³ žalfije	-676.8	28.71	4% HCl + 1 g/dm ³ žalfije	-589.8	25.12
3% NaCl + 1.5 g/dm ³ žalfije	-703.5	15.80	4% HCl + 1.5 g/dm ³ žalfije	-582.6	19.72

Izmerene vrednosti korozione struje i potencijala pokazuju da žalfija nema inhibitorsko dejstvo u 3% NaCl i 4% HCl, što nije u skladu sa gravimetrijskim merenjima pokazatelja korozije.

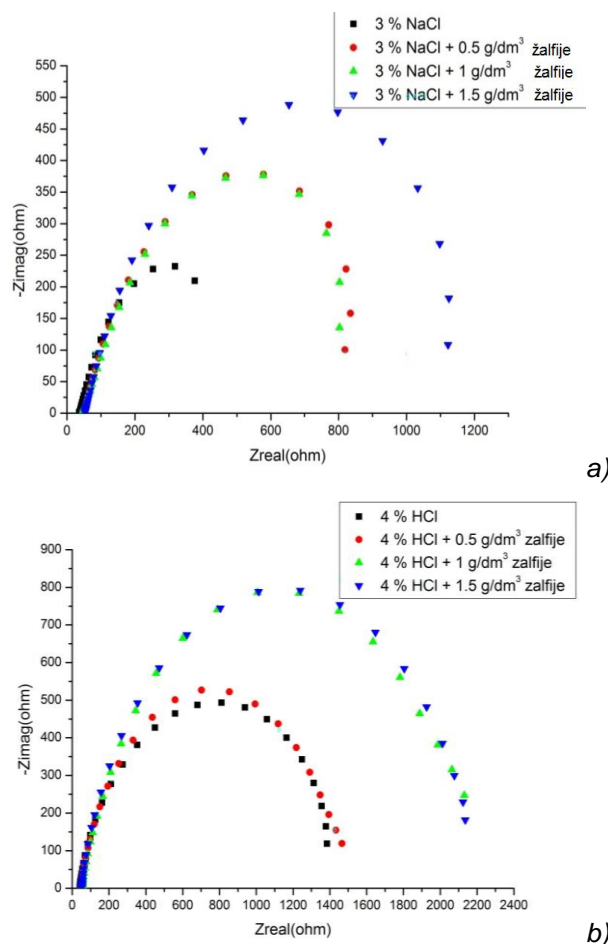
Iz literature je poznato da se primjenjeni inhibitor može klasifikovati kao anodni ili katodni, ako je pomak korozionog potencijala veći od 85mV u odnosu na korozioni potencijal uzorka u rastvoru bez inhibitora. To upućuje na činjenicu da se žalfija ponaša kao mešoviti inhibitor s obzirom da se vrednosti korozionog potencijala ne menjaju značajno ni u katodnom ni u anodnom smjeru [15]. Izmerene vrednosti korozione struje i potencijala ne ukazuju da žalfija ima inhibitorsko dejstvo u 3% NaCl i 4% HCl, osim u rastvoru 6. (4% HCl + 0.5 g/dm³), što nije u skladu sa gravimetrijskim merenjima pokazatelja korozije.

Takođe, sa slike 3b je vidljivo da su katodni delovi krive Tafelovog prikaza paralelni, što znači da dodatak žalfije kiselim rastvoru nije primenio mehanizam nastajanja vodonika, a redukcija H⁺ jona na površini konstrukcionog čelika uglavnom se odvija pomoću mehanizma prenosa naelektrisanja. Znači, molekuli žalfije adsorbiraju se na površinu konstrukcionog čelika i blokiraju reakciona mesta. Na taj način se smanjuje površina dostupna H⁺ jonima, dok stvarni mehanizam reakcije ostaje nepromenjen [15].

Na slici 4a prikazane su zavisnosti $-Z_{imag}$ i Z_{real} (Nyquist – ove krive) simljene spektroskopijom elektrohemijske impedanse u rastvorima 1-4 za korišćeni čelik, a na slici 4b u rastvorima 5-8.

Sa slike 4a se vidi da je čelik najpostojaniji u 3% NaCl + 1.5 g/dm³ žalfije (Rastvor 4). Dobijeni rezultati su u skladu sa dobijenim rezultatima gravimetrijskih pokazatelja korozije u 3% NaCl. Sa slike 4b je vidljivo je da se otpor korozionom procesu povećava sa povećanjem koncentracije žalfije u 4% HCl, što govori o smanjenu brzine korozije. Dobijeni rezultati su u skladu sa gravimetrijskim merenjima parametara korozije koji takođe potvrđu-

ju da se korozija smanjuje sa dodatkom i povećanjem koncentracije žalfije u 4% HCl. To znači da se povećava otpor prenosu naelektrisanja u prisustvu žalfije. Najveća koroziona postojanost čelika 1 je u rastvoru 3 (HCl 4% + 1 g/dm³ žalfije), a za čelik 2 je u rastvoru 4 (HCl 4% + 1.5 g/dm³ žalfije).



Slika 4. Nyquist-ovi dijagrami za čelik: a) u rastvorima 1-4, b) u rastvorima 5-8

Figure 4. Nyquist diagram for steel: a) in solutions 1-4, b) in solutions 1-4, b) in solutions 5-8

To potvrđuje da se spektroskopija elektrohemijske impedanse može koristiti za brza koroziona ispitivanja kao veoma pouzdana metoda, jer dobijeni rezultati potvrđuju gravimetrijska merenja pokazatelja korozije. Određivanje brzine korozije i stepena zaštite preko snimljenih Tafelovih dijagrama na osnovu izračunate struje korozije ne daje

pouzdan rezultate. To se može zaključiti jer se dobijeni rezultati razlikuju od rezultata dobijenih gravimetrijskom metodom i metodom spektroskopije elektrohemijske impedanse (SEI).

U tabeli 4. prikazane su vrednosti pokazatelja korozije bakra u rastvorima 1-4.

Tabela 4. Vrednosti pokazatelja korozije bakra u rastvorima 1-4

Table 4. Values of copper corrosion indicators in solutions 1-4

Pokazatelji korozije	Rastvor 1 3% NaCl bez inhibitora				Rastvor 2 3% NaCl +0,5g/dm ³ ekstrakta žalfije				Rastvor 3 3% NaCl +1g/dm ³ ekstrakta žalfije				Rastvor 4 3% NaCl +1,5g/dm ³ ekstrakta žalfije			
	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
$\Delta m(g)$	0.0003	0.0003	0.0015	0.0011	0.0003	0.0013	0.0006	0.0028	0.0003	0.0007	0.0007	0.0023	0.0002	0.0003	0.001	0.0016
$K_m^- (g/m^2h)$	0.0326	0.0163	0.0543	0.00996	0.0326	0.0707	0.0217	0.0254	0.0326	0.0380	0.0254	0.0208	0.0217	0.0163	0.0362	0.0145
$\bar{K}_m^- (g/m^2h)$	0.0283				0.0376				0.0292				0.0222			
$z(\%)$	0	0	0	0	0	333.74	60.04	-155	0	-133.13	53.22	-108.83	33.44	0	33.33	-45.58
$\bar{z}(\%)$	0				-142.9				-62.91				7.063			
$\pi(mm/god)$	0.0320	0.016	0.0533	0.0098	0.0320	0.0694	0.0213	0.0249	0.0320	0.0373	0.0249	0.0204	0.0213	0.016	0.0356	0.0142
$\bar{\pi} (mm/god)$	0.0278				0.0369				0.0287				0.0218			

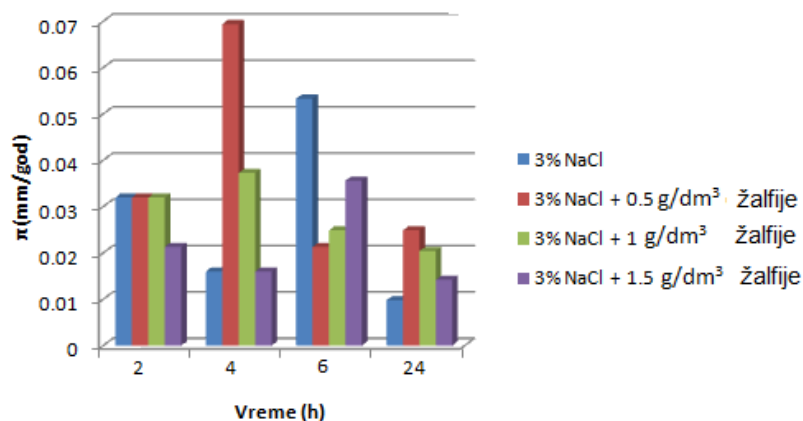
Tabela 5. Vrednosti pokazatelja korozije bakra u rastvorima 5-8.

Table 5. Values of copper corrosion indicators in solutions 5-8.

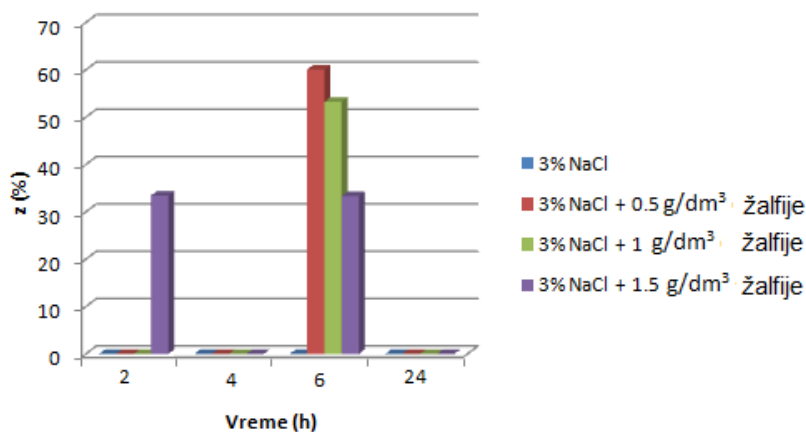
Pokazatelji korozije	Rastvor 5 4% HCl bez inhibitora				Rastvor 6 4% HCl +0,5g/dm ³ ekstrakta žalfije				Rastvor 7 4% HCl +1g/dm ³ ekstrakta žalfije				Rastvor 8 4% HCl+1,5g/ dm ³ ekstrakta žalfije			
	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24	2	4	6	24
$\Delta m(g)$	0.002	0.0033	0.0045	0.0224	0.002	0.0025	0.0032	0.0154	0.0008	0.0019	0.0036	0.0136	0.0023	0.002	0.0021	0.0115
$K_m^- (g/m^2h)$	0.2173	0.1793	0.163	0.2029	0.2173	0.1359	0.116	0.1395	0.087	0.103	0.130	0.1232	0.25	0.109	0.0761	0.1042
$\bar{K}_m^- (g/m^2h)$	0.191				0.152				0.1108				0.135			
$z(\%)$	0	0	0	0	0	24.21	28.83	31.25	59.96	42.55	20.25	39.28	-15.05	39.21	53.31	48.64
$\bar{z}(\%)$	0				28.1				40.51				31.53			
$\pi(mm/god)$	0.213	0.176	0.1601	0.199	0.2134	0.1334	0.1139	0.137	0.0854	0.101	0.128	0.121	0.246	0.107	0.0747	0.102
$\bar{\pi} (mm/god)$	0.187				0.149				0.109				0.133			

U tabeli 5. prikazane su vrednosti pokazatelja korozije bakra u rastvorima 5-8.

Na slici 5a dat je prikaz dubinskog pokazatelja korozije bakra, a na slici 5b prikaz zavisnosti zaštitnog faktora z (%) od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 1-4.



a)



b)

Slika 5. Grafički prikaz a) dubinskog pokazatelja korozije bakra b) zaštitnog faktora z (%), od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 1-4.

Figure 5. Graphic view of a) depth indicator of corrosion of copper, b) protective factor z (%), depending of exposure time to corrosion environment in solutions 1-4.

Sa slike 5a može se videti da je korozija bakra u svim rastvorima 1-4. veoma mala, tj. da se vrednost dubinskog pokazatelja korozije kreće od 0,0098 -0,0694mm/god.

Sa slike 5b se vidi da ekstrakt žalfije u koncentraciji 1,5 g/dm³ (rastvor 4), ima zaštitni faktor bakra u 3% NaCl za vremena od 2 i 6 časova. Međutim, to zaštitno delovanje je oko 30 %. Isti rastvor nakon 4 i 24 sata ekstrakt žalfije deluje kao aktivator korozije. Najveća dostignuta vrednost zaštitnog faktora je nakon šest sati, 60.04 % u rastvoru 2 i 53% u rastvoru 3. Svi rezultati ukazuju na to da se žalfija ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra u rastvoru 3% NaCl, kao što je to bio slučaj kod čelika [16,17].

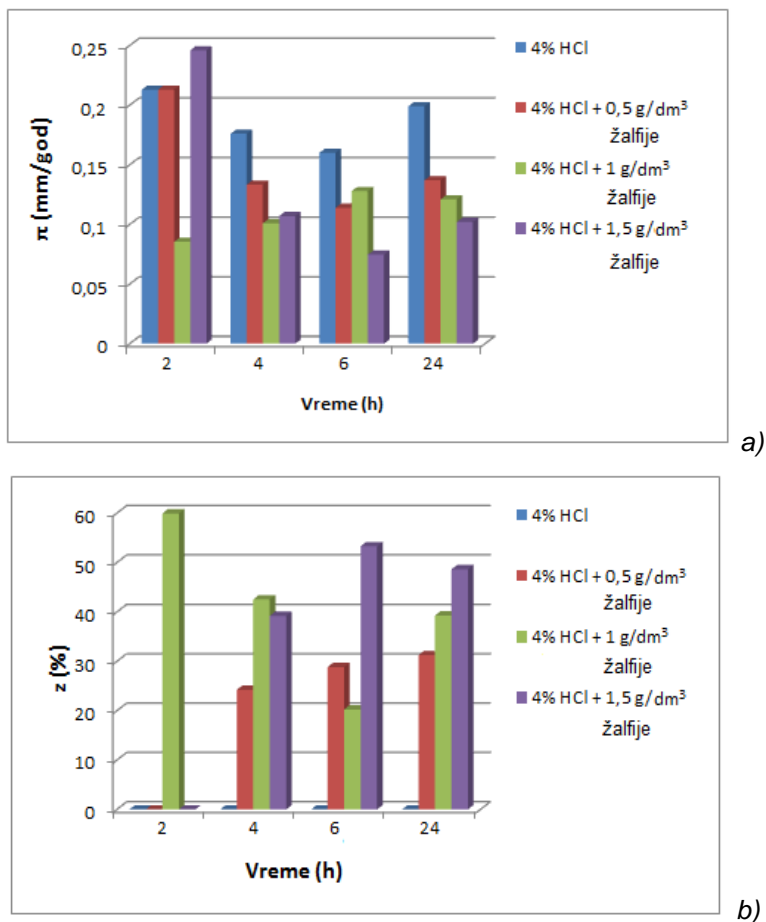
Na slici 6a dat je grafički prikaz vrednosti dubinskog pokazatelja korozije bakra, a na slici 6b prikaz zavisnosti zaštitnog faktora od vremena izla-

ganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 5-8.

Sa slike 6a se vidi da je vrednost dubinskog pokazatelja korozije direktno proporcionalna vrednosti negativnog masenog pokazatelja. Najmanja vrednost π je u rastvoru 8 posle 6 sati i iznosi 0,0747 mm/god.

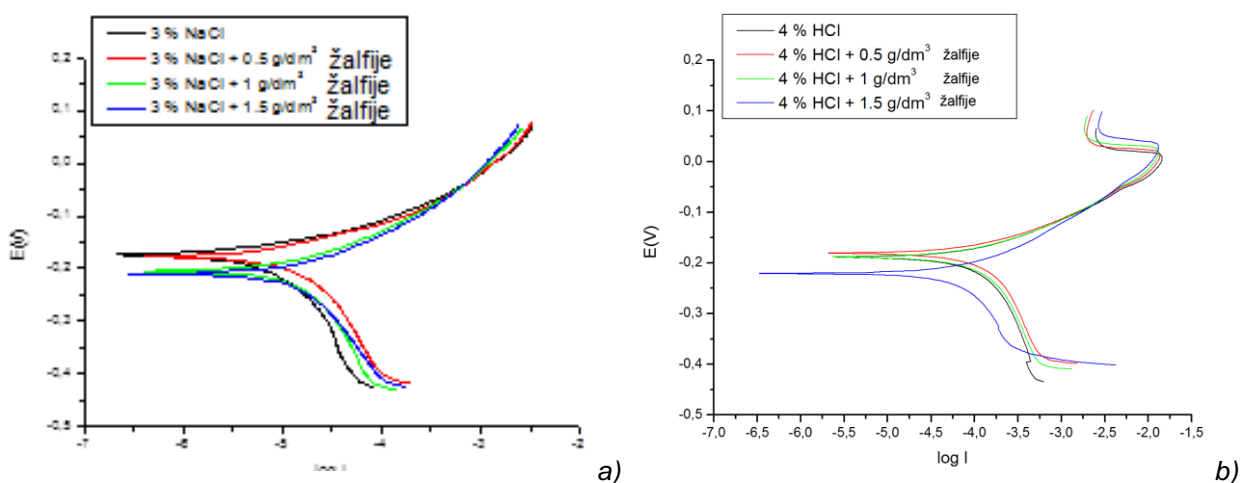
Na slici 6b se zapaža da nakon dva sata samo rastvor 7 pokazuje zaštitna svojstva, dok posle 4, 6 i 24 časa svi rastvori HCl sa dodatkom ekstrakta žalfije imaju zaštitni faktor, u vrednosti od 20,25% do 59,96%. To je nedovoljno da bi se ekstrakt žalfije mogao koristiti kao inhibitor korozije bakra u 4% rastvoru HCl.

Na slici 7 prikazan su Tafelovi dijagrami zavisnosti potencijala (E) od logaritma jačine struje (logI) u 3% rastvoru NaCl sa različitim koncentracijama ekstrakta žalfije i 4% rastvoru HCl sa različitim koncentracijama ekstrakta žalfije.



Slika 6. Grafički prikaz a) dubinskog pokazatelja korozije bakra b) zaštitnog faktora z (%), od vremena izlaganja uzoraka dejstvu korozivne sredine u rastvorima 5-8.

Figure 6. Graphic view of a) depth indicator of corrosion of copper, b) protective factor z (%), depending of exposure time to corrosion environment in solutions 5-8.



Slika 7. Tafelovi polarizacioni dijagrami za bakar u a) 3% NaCl i b) 4% HCl sa različitim koncentracijama žalfije

Figure 7. Tafel polarization slopes for copper in a) 3% NaCl b) 4% HCl with different concentration of sage extract

Sa snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama (slika 7a) može se videti da se sa promenom koncentracije žalfije dobijaju različiti polarizacioni dijagrami, što ukazuje na uticaj koncentracije žalfije na korozioni proces. Očigledno je sa slici 7a da je veće poklapanje snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama za rastvore 1 i 2, a sa dodatkom žalfije dolazi do pomeranja korozionog potencijala u negativniju oblast. Sa slike 7b jasno se vidi pomeranje Tafelove polarizacione krive u negativniju oblast potencijala za rastvor 8, dok je za rastvore 5, 6, i 7 snimljene krive se u većem delu podudaraju (preklapaju).

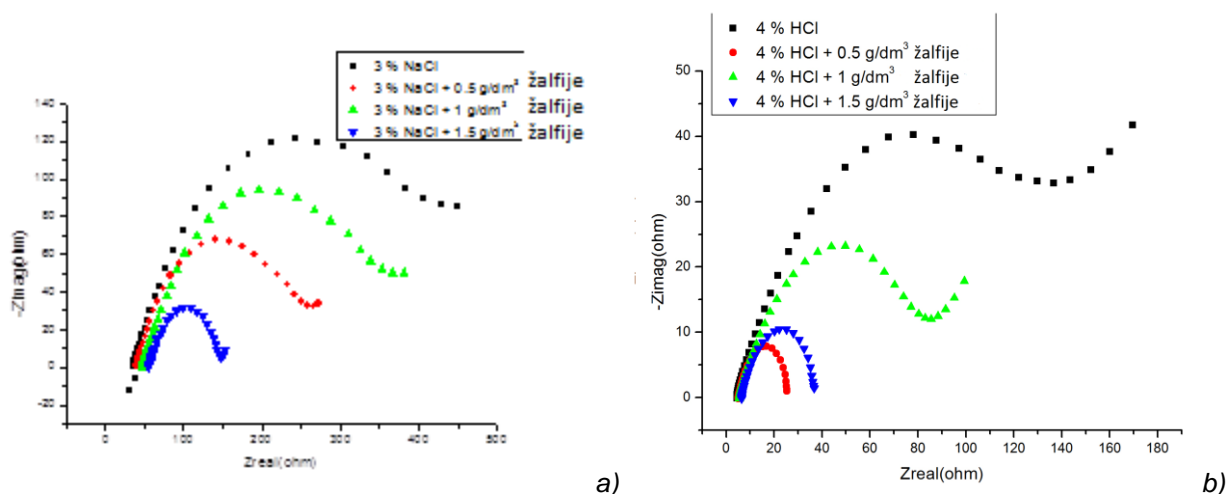
U tabeli 6. prikazane su softverski izračunate vrednosti korozionog potencijala, struje korozije,

Tabela 6. Softverski izračunate vrednosti korozionog potencijala, struje korozije, dubinskog pokazatelja korozije, anodnog i katodnog nagiba pravca (β_a i $-\beta_k$) sa snimljenih Tafelovih dijagrama za bakar u rastvorima 1-8

Table 6. Values of corrosion potential, corrosion current, depth of corrosion, anode and cathode tilt direction, calculated with Tafel slopes for copper in solution 1-8

Rastvor	$-E_{kor}$ (mV)	I_{kor} (μ A)	π (mm/god)	β_a (mV/dekadi)	$-\beta_k$ (mV/dekadi)
3% NaCl	174.0	5.390	0.055	59.70	165.6
3% NaCl + 0.5 g/dm ³ ekstrakta žalfije	177.0	16.70	0.169	99.40	284.1
3% NaCl + 1 g/dm ³ ekstrakta žalfije	205.0	19.30	0.196	100	341.8
3% NaCl + 1.5 g/dm ³ ekstrakta žalfije	210	18.30	0.187	90.30	285.6
4% HCl	188.0	1.000	0.01	120	120
4% HCl + 0.5 g/dm ³ ekstrakta žalfije	181.0	163.0	1.66	88	379.9
4% HCl + 1 g/dm ³ ekstrakta žalfije	188	153	1.56	89.60	384.5
4% HCl + 1.5 g/dm ³ ekstrakta žalfije	221	88.70	0.9	80.10	300.6

Na slici 8 prikazana je zavisnost $-Z_{imag}$ i Z_{real} (Nyquist-ove krive) snimljene spektroskopijom elektrohemijske impedanse (SEI) a) u rastvorima 1-4 i b) u rastvorima 5-8.



Slika 8. Nyquist-ovi dijagrami za bakar a) u rastvorima 1-4, b) u rastvorima 5-8

Figure 8. Nyquist diagram for copper: a) in solutions 1-4, b) in solutions 5-8

Sa slike 8 se vidi da se otpor korozionom procesu smanjuje sa povećanjem koncentracije žalfije u 3% NaCl, kao i u 4% HCl što govori o povećanju brzine korozije. Dobijeni rezultati su u skladu sa gravimetrijskim merenjima parametara korozije koji takođe potvrđuju da ekstrakt žalfija nema inhibitorskog delovanja na proces korozije bakra u 3% NaCl i 4% HCl. To je u skladu i sa rezultatima dobijenim merenjem struje korozije i korozionog potencijala preko Tafelovih polarizacionih dijagrama. Ekstrakt žalfije se pokazao kao veoma dobar inhibitor korozije čelika u 3% NaCl [16, 17], ali se na osnovu dobijenih rezultata ne može preporučiti kao inhibitor korozije bakra.

4. ZAKLJUČAK

Primena inhibitora u praksi podrazumeva da oni imaju lak pristup metalnoj površini, stoga da bi se ispitao efekat zaštite inhibitorima neophodno je pripremu površine metala kvalitetno sprovesti, na adekvatan način u zavisnosti od toga koji metal se koristi. Najveći stepen zaštite čelika u 3% NaCl je pri koncentraciji 1.5 g/dm³ žalfije u vremenskom intervalu od 6h i iznosi $z=97.5\%$. Koncentracije žalfije 0.5 g/dm³ i 1.0 g/dm³ u 3% NaCl pokazuju veoma dobro inhibitorско dejstvo, jer je srednji zaštitni faktor $z = 57.8\%$ odnosno $z=78.5\%$. Ovi rezultati preporučuju žalfiju kao mogući inhibitor korozije čelika u rastvorima 3% NaCl. Najveći zaštitni faktor čelika u 4% HCl je u rastvoru 8, gde je $z = 64.5\%$, a srednji faktor zaštite $z = 44.63\%$. Iz dobijenih rezultata može se zaključiti da žalfija nije dobar inhibitor korozije čelika u rastvorima 4% HCl, jer su vrednosti zaštitnog faktora z ispod 45%. Međutim, i pored toga zbog svojih ekoloških osobina žalfija se može koristiti kao inhibitor korozije čelika pri kraćim vremenima zaštite.

Na osnovu dobijenih rezultata ekstrakt žalfije nema inhibitorско dejstvo na procese korozije bakra u rastvorima 3% NaCl i 4% HCl. Ekstrakt žalfije ubrzava proces korozije bakra tj. ima katalitičko dejstvo.

Rezultati elektrohemijskih merenja u skladu su sa rezultatima koji su dobijeni gravimetrijskim merenjima. Spektroskopija elektrohemijske impedanse i snimljeni Tafelovi dijagrami kao i softverski izračunate vrednosti brzine korozije i struje korozije potvrđuju da se ekstrakt žalfije ne može koristiti kao inhibitor korozije bakra, ali se može koristiti kao inhibitor čelika u 3% NaCl. Podudarnost dobijenih rezultata merenja SEI i snimljenih Tafelovih polarizacionih dijagrama, kao i podudarnost sa gravi-

metrijskim merenjima mogu ove metode preporučiti kao veoma efikasne, pouzdane i brze metode za koroziona ispitivanja.

5. REFERENCE

- [1] M.G.Pavlović, D.Stanojević, S.Mladenović (2012) Korozija i zaštita materijala, knjiga, Tehnološki fakultet Zvornik, Zvornik.
- [2] M.Maksimović, S.Mladenović, I.Vučković (1996) Korozija i zaštita, Tehnička knjiga, Beograd.
- [3] E.Stupnišek-Lisac (2007) Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjersva i tehnologije, Zagreb;
- [4] Corrosion Testing, Consulting, and Corrosion Expert Witness Services (2013) <http://www.g2mtlabs.com/2011/06/nace-cost-of-corrosion-study-update/>
- [5] J.Radošević (2012) Ekološki prihvatljivi inhibitori korozije legura aluminijuma i bakra, Zaštita materijala, 53, 313-323.
- [6] R.Fuchs-Godec, M.G.Pavlović, M.V.Tomić (2013) The Inhibitive Effect of Vitamin-C on the Corrosive Performance of Steel in HCl Solutions, Int. J. Electrochem. Sci., 8, 1511 – 1519.
- [7] M.G.Pavlović, M.V.Tomić, R.Fuchs-Godec, M.M.Pavlović, B.Đukić, M.G.Ridošić (2012) 14. YUCORR, Tara, Serbia, p.177-190.
- [8] M.G.Pavlović, M.V.Tomić, R.Fuchs-Godec (2012) 5. međunarodni naučni skup, Savremeni Materijali, Knjiga apstrakata, Banja Luka, p. 68.
- [9] M.G.Pavlović, M.V.Tomić, R.Fuchs-Godec (2013) 3. Međunarodni kongres inženjerstvo, ekologija i materijali u procesnoj industriji, Jahorina, Bosna i Hercegovina, p. 1080-1086.
- [10] S.Lašić, B.Grujić (1998) Hemija prirodnih proizvoda, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad.;
- [11] M.V.Tomić, M.G.Pavlović, R.Fuchs-Godec (2012) 2. međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini, Bar, Knjiga radova, p.64-68;
- [12] M.G.Ridošić, M.V.Tomić, R.Fuchs-Godec, M.G.Pavlović (2013) Vitamini B1 i C kao inhibitori korozije čelika u rastvorima HCl, Zaštita materijala i životne sredine, 2, 79-88
- [13] B.Pekić (1983) Hemija i tehnologija farmaceutskih proizvoda (alkaloidi i etarska ulja), Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad,
- [14] B.Pekić, Ž.Lepojević (1994) Industrijska prerada lekovitog i aromatičnog bilja, Medicinal Plant Report, 1, 8 – 15.
- [15] A.K.Satapathy, G.Gunasekeran, S.C.Sahoo, K. Amit, P.V. Rodrigues (2009) Corrosion inhibition by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution, Corrosion Science, 51, 2848-2856
- [16] M.G.Pavlović, Lj.Mladenović, R.Fuchs-Godec, M.V.Tomić, V.M. Mičić (2014) 16. YUCORR, Tara, Serbia, p. 198-203.
- [17] M.Tomić, V.Mičić, Lj.Mladenović, R.Fuchs-Godec, M.G.Pavlović, Đ.Vaštag (2014) Common Sage Extract as an Inhibitor of Steel Corrosion in 3% NaCl, International Journal of Latest Research in Science and Technology, 3(6), 1-5.

ABSTRACT

SAGE EXTRACT AS AN INHIBITOR OF STEEL AND COPPER CORROSION

Protection of steel and copper from corrosion was carried out by processing corrosive environment using different concentrations of sage extract (0.5 g/dm³, 1 g/dm³ and 1.5 g/dm³) as a green inhibitor in 3% NaCl and 4% HCl solutions. The rates of steel and copper corrosion in the solutions prepared were measured using gravimetric analysis and electrochemical methods (the Tafel extrapolation method and electrochemical impedance spectroscopy).

The highest level of steel protection ($\eta = 97.5\%$) in the 3% NaCl solution occurs with the concentration of sage of 1.5 g/dm³ for a six-hour time interval. Sage concentrations of 1.0 g/dm³ and 1.5 g/dm³ in the 3% NaCl solution exhibit a very good inhibitory action, since the average protection factors are 78.5% and 95.3% respectively. These results prove that sage can be used as a potential inhibitor of steel corrosion in the 3% NaCl solutions. Corrosion protection for steel in the 4% HCl is considerably lower, not more than 64.5%, which means that sage can only be used as a green inhibitor for a shorter period of time.

The highest level of copper protection ($\eta = 60.04\%$) in the 3% NaCl is for the sage concentration of 1 g/dm³, whereas for the concentration of 1.5 g/dm³ it is 53% for a six-hour time interval. However, the same solutions for the time intervals of 4 and 24 h have a catalytic action in the process of copper corrosion, so it is not recommended to use sage extract as a green inhibitor for copper in the 3% NaCl. The highest protection factor achieved in the 4% HCl is 59.96% in the solution which contains 1 g/dm³ of sage extract. This value is not sufficient to recommend sage extract as an inhibitor of copper corrosion in the 4% HCl.

The results obtained from electrochemical measurements confirm the results obtained by gravimetric analysis, which makes them, therefore, recommendable as fast and reliable methods in corrosion testing.

Keywords: *green inhibitors, corrosion of steel and copper, sage extract, electrochemical impedance spectroscopy, Tafel extrapolation method.*

Scientific paper

Paper received: 30. 07. 2017.

Paper accepted: 06. 09. 2017.

Paper is available on the website: www.idk.org.rs/journal