

Sveučilište u Zagrebu  
Metalurški fakultet

**Dalibor Petrović**

Inhibicija korozije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju primjenom  
*Aloe vere* kao „zelenog“ inhibitora

Zagreb, 2012.

Ovaj rad izrađen je u Zavodu za procesnu metalurgiju, Laboratorij za kemiju pod vodstvom docentice dr.sc. Anite Begić Hadžipašić i predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2011./2012.

## POPIS OZNAKA I KRATICA

$A$  – istezljivost

$AV$  – *Aloe vera*

$b_a$  – anodni nagib

$b_c$  – katodni nagib

$C$  – kapacitet

$C_{dl}$  – kapacitet dvosloja

$E$  - potencijal

$E_{corr}$  – korozijski potencijal

$E_{ocp}$  – potencijal kod otvorenog strujnog kruga

EDS – energetska-disperzijski spektrometar

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

$f$  – frekvencija

$I$  – gustoća struje

$I_{corr}$  – gustoća struje korozije bez inhibitora

$I_{corr}^{inh}$  – gustoća struje korozije s inhibitorom

$n$  – mjera heterogenosti površine elektrode

$Q_{dl}$  – površinski konstantno fazni element dvosloja

$R_{ct}$  – otpor prijenosa naboja preko granice faza

$R_e$  – granica razvlačenja

$R_{el}$  – otpor elektrolita

$R_m$  – vlačna čvrstoća

SEM – pretražna elektronska mikroskopija

SCE – zasićena kalomel elektroda

$v_{corr}$  – brzina korozije

$Z$  – kontrakcija

$Z'$  – realna impedancija

$-Z''$  – imaginarna impedancija

$z$  – djelotvornost inhibitora

$\Theta$  – fazni kut

## SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	2
3. HIPOTEZA	2
4. MATERIJAL I METODE	3
5. REZULTATI I RASPRAVA	5
6. ZAKLJUČCI	18
7. ZAHVALE	18
8. POPIS LITERATURE	19
SAŽETAK	21
SUMMARY	21
ŽIVOTOPIS	23

## 1. UVOD

U pozadini brojnih ekoloških katastrofa koje su se događale u prošlosti, a događaju se i danas industrijama svijeta, nalazi se korozija [1-3]. Taj se proces prisutan svuda u industrijskim postrojenjima i objektima izgrađenim od klasičnih čeličnih materijala, nikada ne može zaustaviti. Međutim, borba s njom je svrsishodna. Unatoč velikoj neotpornosti prema koroziji, ugljični čelik je značajan konstrukcijski materijal. U velikim količinama upotrebljava se u pomorstvu, nuklearnim elektranama, petrokemijskoj proizvodnji i rafinaciji, cjevovodima, kemijskoj industriji, rudarstvu, te opremi za građevinarstvo i obradu metala. Iako ima mnogo korozijski otpornih legura, ugljični čelik je najisplativiji te je 3 do 5 puta jeftiniji od nehrđajućih čelika [4].

Metal se može zaštititi od korozije različitim metodama, a najčešći načini zaštite su elektrokemijska zaštita (katodna i anodna zaštita), zaštita obradom korozijske sredine (inhibitori i sl.), zaštitnim prevlakama, zaštita konstrukcijskim metodama i odabirom konstrukcijskih materijala otpornih na koroziju [3,5-7]. Između svih nabrojanih metoda, danas se za prevenciju i kontrolu korozije sve više upotrebljavaju inhibitori. Korozijski inhibitori su takve tvari koje se fizičkim, fizičko-kemijskim ili kemijskim vezama vežu za površinu metala te formiraju tanak film koji je najčešće mononuklearan i uspješno smanjuje brzinu korozije [3,4,8,9]. Klasifikacija inhibitora korozije nije cjelovita pa tako razlikujemo anorganske i organske, alkalne i neutralne, hlapive i nehlapive, oksidirajuće i neoksidirajuće. Prema načinu djelovanja, inhibitori se dijele na anodne (kada koče anodnu reakciju-ionizaciju metala), katodne (kada koče katodnu reakciju-redukciju oksidansa) i miješane anodno-katodne (kada koče oba navedena procesa) [10,11].

Primjena inhibitora afirmirala se na mnogim tehničkim područjima, gdje se druge metode zaštite od korozije (npr. prevlačenje) nisu pokazale uspješnim. Oni se koriste u sustavima za grijanje i hlađenje, u parnim kotlovima, pri dobivanju i preradi nafte i plina, u kemijskoj industriji, pri hlađenju i podmazivanju tijekom obrade rezanjem, pri kiselinskom nagrizanju metalnih predmeta, za zaštitu čelične armature u betonu itd. [10,12]. Osim što se inhibitorima postižu značajne uštede i omogućuje kvalitetniji rad, oni služe i za sprječavanje pukotina zbog napetosne korozije, vodikove bolesti metala i korozijskog umora, a naročito su prikladni za zaštitu od korozije unutrašnjosti cijevi i drugih šupljih predmeta u vrijeme njihova rada ili skladištenja [10].

Mnogi inhibitori koji su se uspješno koristili dugi niz godina su anorganske soli ili organski spojevi s toksičnim svojstvima i ograničenom primjenom. Od 1980. godine veća se pažnja posvećuje utjecaju inhibitora na okoliš i ljudsko zdravlje pa se tako u današnjoj primjeni većinom nalaze samo inhibitori prihvatljivi za okoliš kao što su tanini, prirodni polimeri i ekstrakti biljaka [13,14]. Ekstrakti lišća, sjemena i korijena različitih biljaka te voća pokazali su se učinkovitim korozijskim inhibitorima u različitim agresivnim medijima [15,16]. Većinom su ti agresivni mediji sulfatna i kloridna kiselina, budući se upotrebljavaju u procesima čišćenja i nagrizanja metala [17]. Stoga, u ovom radu je ispitano djelovanje različitih koncentracija *Aloe vere* na korozijsko ponašanje i mikrostrukturu klasičnog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## **2. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA**

Primjena inhibitora jedna je od najčešće korištenih metoda u zaštiti metala od korozije. Znanstvena istraživanja zasnivaju se na proučavanju različitih organskih i anorganskih spojeva kao inhibitora u zaštiti metala od korozijskog napada. Organski spojevi pokazali su se kao najčešće primjenjivani zbog toga što sadrže polarne grupe, koje djeluju kao centri za uspostavljanje adsorpcijskog procesa. Budući su mnogi sintetički organski inhibitori zabranjeni zbog svog negativnog djelovanja na okoliš i zdravlje ljudi, istraživači su se usmjerili na razvoj i primjenu jeftinih i netoksičnih korozijskih inhibitora, koji su ujedno i ekološki benigni proizvodi. Ovi prirodni organski spojevi mogu biti sintetizirani ili prirodno dobiveni ekstrakcijom iz aromatičnog i ljekovitog bilja ili začina. Biljni ekstrakti su se pokazali bogatim izvorom prirodno sintetiziranih spojeva koji se mogu jednostavno i jeftino dobiti ekstrakcijom, a k tome su još i biorazgradivi. Upotrebu ovih prirodnih proizvoda kao „zelenih“ inhibitora korozije proučavali su mnogi istraživači. Međutim, kako je u literaturi malo podataka o inhibicijskom djelovanju *Aloe vere* na koroziju konstrukcijskih čelika, cilj ovoga rada je proučavanje djelovanja *Aloe vere* na brzinu korozije i mikrostrukturu konstrukcijskog čelika u kiselom mediju.

## **3. HIPOTEZA**

Osnovna hipoteza rada je da povećanjem koncentracije *Aloe vere* u kiselom mediju, opada brzina korozije i raste otpor prijenosu naboja, što znači da dodatak *Aloe vere* kiselom mediju pokazuje inhibicijsko djelovanje na koroziju konstrukcijskog čelika. Pretpostavlja se da je

uzrok tome adsorpcija sastojaka *Aloe vere* na površini ispitanog čelika, koji onda pokazuju zaštitno djelovanje i predstavljaju izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitanom metalu.

#### 4. MATERIJAL I METODE

Uzorak za ispitivanje korozijske otpornosti dobiven je rezanjem iz valjane trake za šavne cijevi konstrukcijskog čelika St.52.3 U prema DIN-u 17100, odnosno S 355 JO prema EN-u 10027-2. Kemijski sastav i mehanička svojstva konstrukcijskog čelika navedeni su u tablicama 1 i 2 [18].

**Tablica 1.** Kemijski sastav ispitanog konstrukcijskog čelika [18]

C	Mn	P	S	Si	Cu	Mo	Cr	N
mas. %								ppm
0,16	1,11	0,015	0,010	0,40	0,20	0,01	0,10	125

**Tablica 2.** Mehanička svojstva ispitanog konstrukcijskog čelika [18]

$R_e$	$R_m$	$A$	$Z$
MPa	MPa	%	%
411	574	34,9	69,3

Iz tablice 1 je vidljivo da se radi o niskougličnom konstrukcijskom čeliku s niskim sadržajem sumpora i fosfora, čime se postiže smanjenje mogućnosti stvaranja uključaka i osigurava povećana čistoća i kvaliteta materijala. Nadalje, prema podacima iz tablice 2 ovaj čelik se svrstava u visokočvrste konstrukcijske čelike, budući mu vlačna čvrstoća  $R_m$  iznosi između 270 i 700 MPa [19]. To je klasični konstrukcijski čelik proizveden klasičnim načinom, gdje je visoka čvrstoća postignuta toplinskom obradom (kaljenje + popuštanje).

U svrhu elektrokemijskih ispitivanja korozijskog ponašanja konstrukcijskog čelika, napravljena je elektroda od uzorka oblika pločice površine 0,4 cm<sup>2</sup> koji je učvršćen u staklenoj cjevčici pomoću dvokomponentne epoksidne smole (EPOCON VEZA SN KGK, Karlovac). Prije svake serije elektrokemijskih mjerenja uzorak je strojno izbrušen (gradacije No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i ispoliran (suspencija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje («Buehler») te ispran u destiliranoj vodi i odmašćen u etanolu.

Zatim je kao radna elektroda uronjen u medij 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s različitim koncentracijama *Aloe vere* (AV) u troelektrodnoj staklenoj ćeliji u kojoj su se nalazile zasićena kalomel elektroda-SCE (referentna elektroda) i Pt-elektroda (protuelektroda), slika 1. Kontakt uzorka s mjernim instrumentom ostvaren je preko bakrenog vodiča zalemljenog s gornje strane elektrode. Na početku elektrokemijskih mjerenja pokrenuta je stabilizacija potencijala kod otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$ , pomoću računalom upravljanoj potencioštata/galvanostata («Parstat 2273»), pri sobnoj temperaturi  $T = (19 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$  i trajanju od 15 minuta. Nakon stabilizacije  $E_{ocp}$  izvedena je potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs  $E_{corr}$ , uz brzinu promjene potencijala od 5 mV/s. Korozijski parametri određeni su primjenom Tafelove metode ekstrapolacije, dok je brzina korozije  $v_{corr}$  određena pomoću gustoće korozijske struje  $I_{corr}$  primjenom Faradayevih zakona [20].



**Slika 1.** Aparatura za provođenje elektrokemijskih mjerenja

U svrhu istraživanja granice faza elektroda/elektrolit, nakon potenciodinamičke polarizacije izvedeno je mjerenje impedancije u području frekvencija od 100 kHz do 10 mHz s amplitudom sinusoidnog napona u iznosu od 5 mV. Parametri impedancije analizirani su pomoću softvera ZSIMPWin 3.21. primjenom modela najjednostavnijeg ekvivalentnog



električnog kruga R(QR). Izvedene su po dvije serije opisanih elektrokemijskih mjerenja za svaki od četiri ispitana medija: 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0 % AV, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 % AV, 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 15 % AV i 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 % AV. Otopine *Aloe vere* navedenih koncentracija pripremljene su iz komercijalnog 100 %-tnog soka *Aloe vere*, dobivenog hladnim prešanjem listova biljke.

Nakon provedene serije elektrokemijskih mjerenja, promatrana je mikrostruktura uzorka konstrukcijskog čelika nakon korozije na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom («Olympus GX 51») i sustavom za automatsku obradu slike («AnalySIS<sup>®</sup> Materials Research Lab»).

SEM/EDS ispitivanja mikrostrukture konstrukcijskog čelika nakon korozije u kiselom mediju s dodatkom *Aloe vere* izvedena su na pretražnom elektronskom mikroskopu («Tescan Vega» LSH, Češka Republika) opremljenim s EDS spektrometrom («Bruker»). Primjenom metode energijsko-disperzivne spektrometrije (EDS) dobiveni su podaci o kemijskom sastavu registriranih uključaka.

U svrhu metalografskih ispitivanja mikrostrukturnih značajki konstrukcijskog čelika, izrezan je uzorak uzdužno na smjer valjanja te sprešan u konduktivnu masu pomoću uređaja za vruće prešanje uzoraka («SimpliMet<sup>®</sup> 1000»). Nakon toga, uzorak je strojno izbrušen (gradacije No. 100, 220, 320, 400, 600 i 800) i ispoliran (suspenzija Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u vodi) na automatskom uređaju za brušenje i poliranje. Tako pripremljen uzorak promatran je na optičkom mikroskopu s digitalnom kamerom i sustavom za automatsku obradu slike u svrhu pronalaženja uključaka. Nakon mikrografije uključaka, uzorak je nagrižen u nitalu (5 %-tna HNO<sub>3</sub> u etanolu) te je snimljena njegova mikrostruktura.

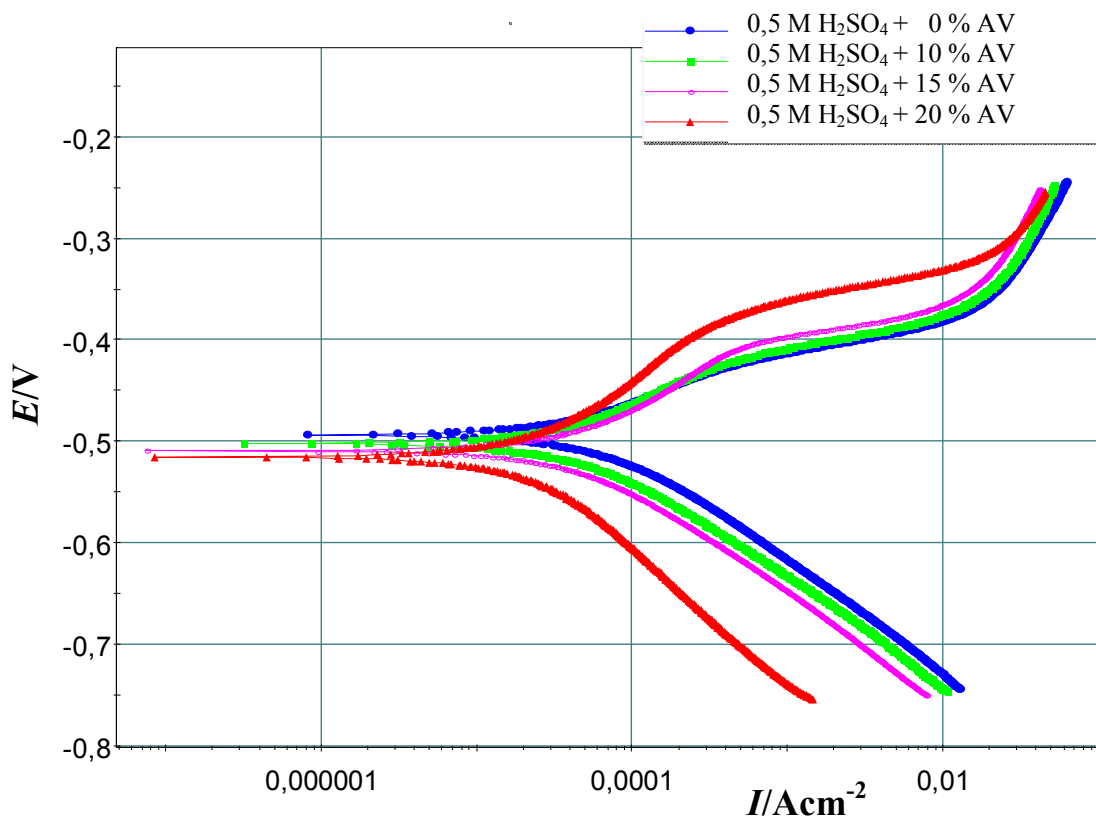
## 5. REZULTATI I RASPRAVA

Nakon mjerenja potencijala otvorenog strujnog kruga  $E_{ocp}$  izvedena je potenciodinamička polarizacija u užem području potencijala od -250 mV do +250 mV vs.  $E_{corr}$  u svrhu određivanja sljedećih korozijskih parametara: korozijskog potencijala  $E_{corr}$ , gustoće struje korozije  $I_{corr}$ , anodnog nagiba  $b_a$ , katodnog nagiba  $b_c$ , brzine korozije  $v_{corr}$  i djelotvornosti inhibitora  $z$ . Polarizacijske krivulje ispitivanog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere* prikazane su na slici 2, a korozijski parametri određeni

iz polarizacijskih krivulja navedeni su u tablici 3. Djelotvornost inhibitora dobivena je pomoću jednadžbe [16]:

$$z = \frac{I_{corr} - I_{corr}^{inh}}{I_{corr}} \cdot 100 \quad [\%] \quad (1)$$

gdje je  $I_{corr}$  gustoća struje korozije bez inhibitora, a  $I_{corr}^{inh}$  gustoća struje korozije s inhibitorom.



**Slika 2.** Polarizacijska krivulja ispitanog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere*

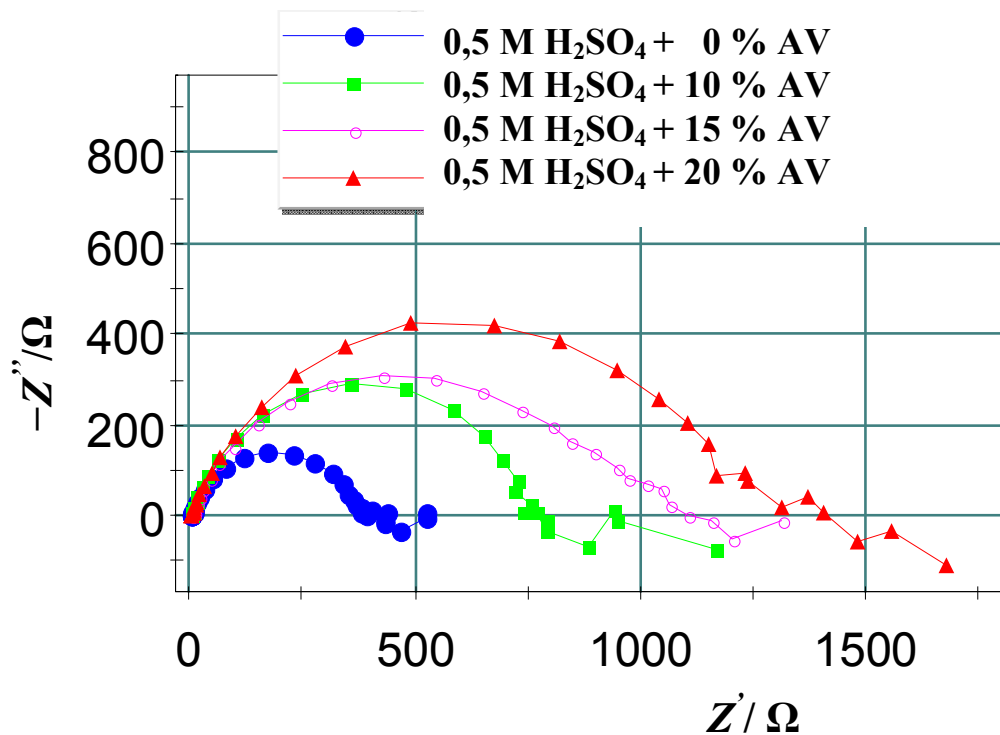
**Tablica 3.** Korozijski parametri ispitanog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere*

Medij	$E_{corr}$ vs. SCE	$b_a$	$b_c$	$I_{corr}$	$v_{corr}$	$z$
	mV	mV/dec	mV/dec	Acm <sup>-2</sup>	mm god <sup>-1</sup>	%
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0 % AV	-494	76,4	105,3	$1,78 \times 10^{-5}$	0,72	0
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 % AV	-502	76,4	99,4	$1,26 \times 10^{-5}$	0,51	29,2
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 15 % AV	-510	79,4	100,2	$1,12 \times 10^{-5}$	0,43	37,1
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 % AV	-515	89,3	124,7	$0,50 \times 10^{-5}$	0,20	71,9

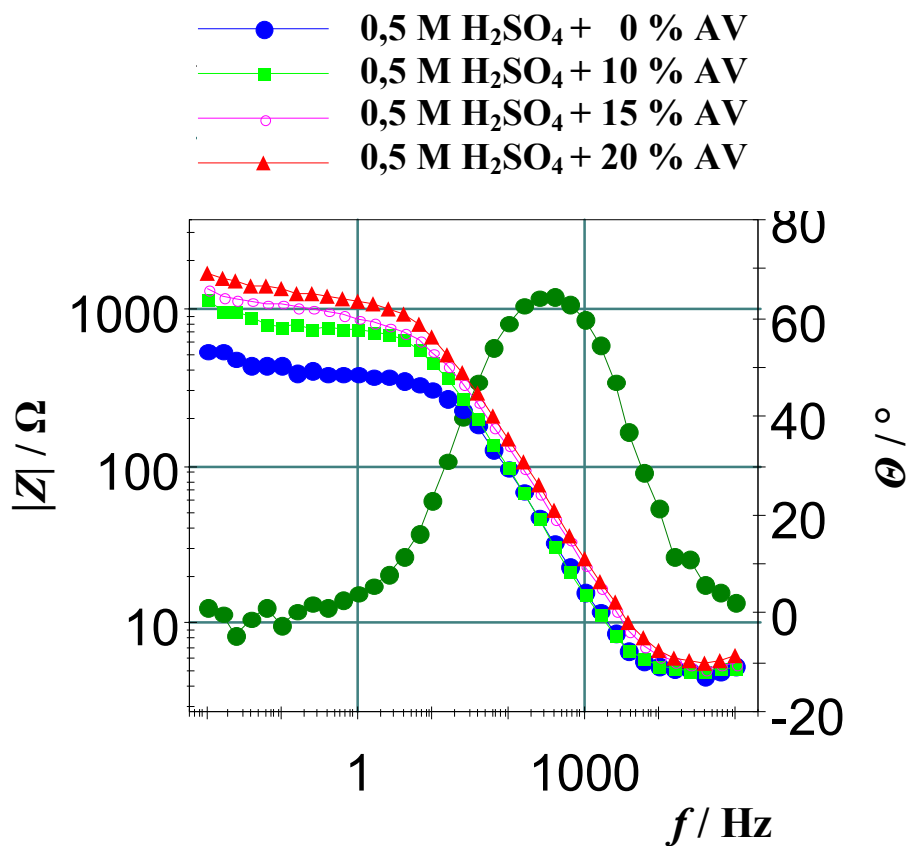
Iz dobivenih rezultata prikazanih u tablici 3 može se uočiti da porastom koncentracije *Aloe vere* u kiselom mediju dolazi do smanjenja gustoće brzine korozije pa također i brzine korozije ispitanog konstrukcijskog čelika. To upućuje na činjenicu da *Aloe vera* pokazuje inhibirajuće djelovanje na brzinu korozije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju. U skladu s time, vidljivo je da i djelotvornost inhibitora raste s porastom koncentracije *Aloe vere* pa je i najveća djelotvornost inhibitora dobivena za medij 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 % AV.

Nadalje, iz slike 2 i tablice 3 je vidljivo da nakon stabilizacije od 15 minuta najniži korozijski potencijal  $E_{corr}$  dobiven je za konstrukcijski čelik u mediju s najvećom koncentracijom *Aloe vere*, a najviši u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bez dodatka *Aloe vere*. Također, vidljivo je da s porastom koncentracije *Aloe vere* korozijski potencijal se pomiče 8 do 21 mV u katodnom smjeru. Iz literature je poznato da se primijenjeni inhibitor može klasificirati kao anodni ili katodni, ako je pomak korozijskog potencijala veći od 85 mV u odnosu na korozijski potencijal uzorka u mediju bez dodanog inhibitora [21]. To upućuje na činjenicu da *Aloe vera* u ovom slučaju djeluje kao mješoviti inhibitor, ali s prevladavajućom katodnom učinkovitošću. Također, iz slike je vidljivo da su katodni dijelovi krivulje Tafelovog prikaza paralelni, što znači da dodatak *Aloe vere* kiselom mediju nije promijenio mehanizam nastajanja vodika, a redukcija H<sup>+</sup>-iona na površini konstrukcijskog čelika uglavnom se odvija pomoću mehanizma prijenosa naboja. Znači, molekule *Aloe vere* adsorbiraju se na površinu konstrukcijskog čelika i blokiraju reakcijska mjesta. Na taj način se smanjuje površina dostupna H<sup>+</sup>-ionima, dok stvarni mehanizam reakcije ostaje nepromijenjen [22].

U cilju dobivanja informacija o kinetici korozije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju s različitim koncentracijama *Aloe vere*, izvedena je elektrokemijska impedancijska spektroskopija pri potencijalu otvorenog strujnog kruga. Dobiveni EIS-spektri prikazani su na slikama 3 i 4 pomoću Nyquistovog i Bodeovog impedancijskog prikaza. Iz slike 3 je vidljivo da Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika u kiselom mediju bez *Aloe vere* pokazuje samo jednu kapacitivnu petlju, koja poprima depresivni karakter. Isti trend pokazuju i ostala mjerenja u kiselom mediju s dodatkom različitih koncentracija *Aloe vere*. Vrlo je važno uočiti da porastom koncentracije *aloe vere* raste i promjer Nyquistovog kruga, što ukazuje na činjenicu da povećanjem dodatka *aloe vere* nastali zaštitni sloj raste i sve se više učvršćuje te poprima zaštitnu ulogu u procesu korozije konstrukcijskog čelika.

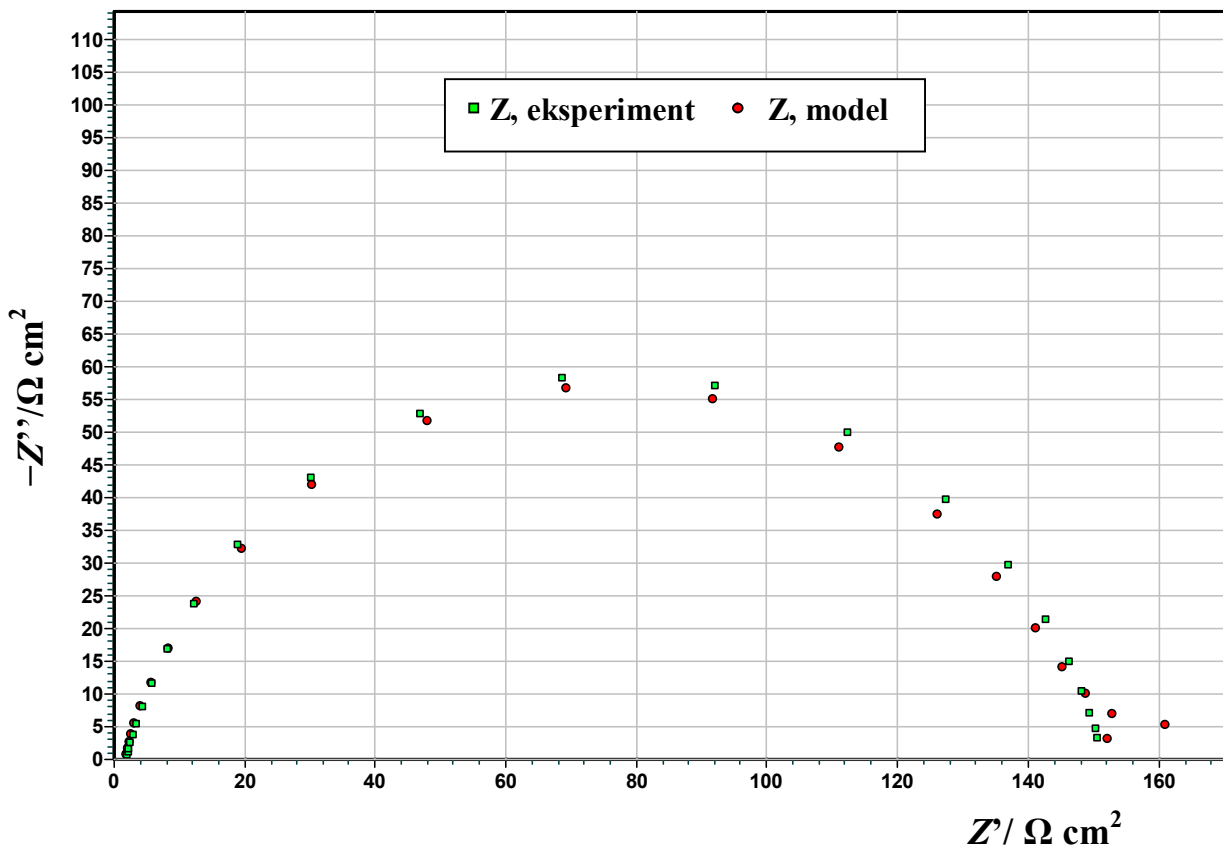


Slika 3. Nyquistov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere*

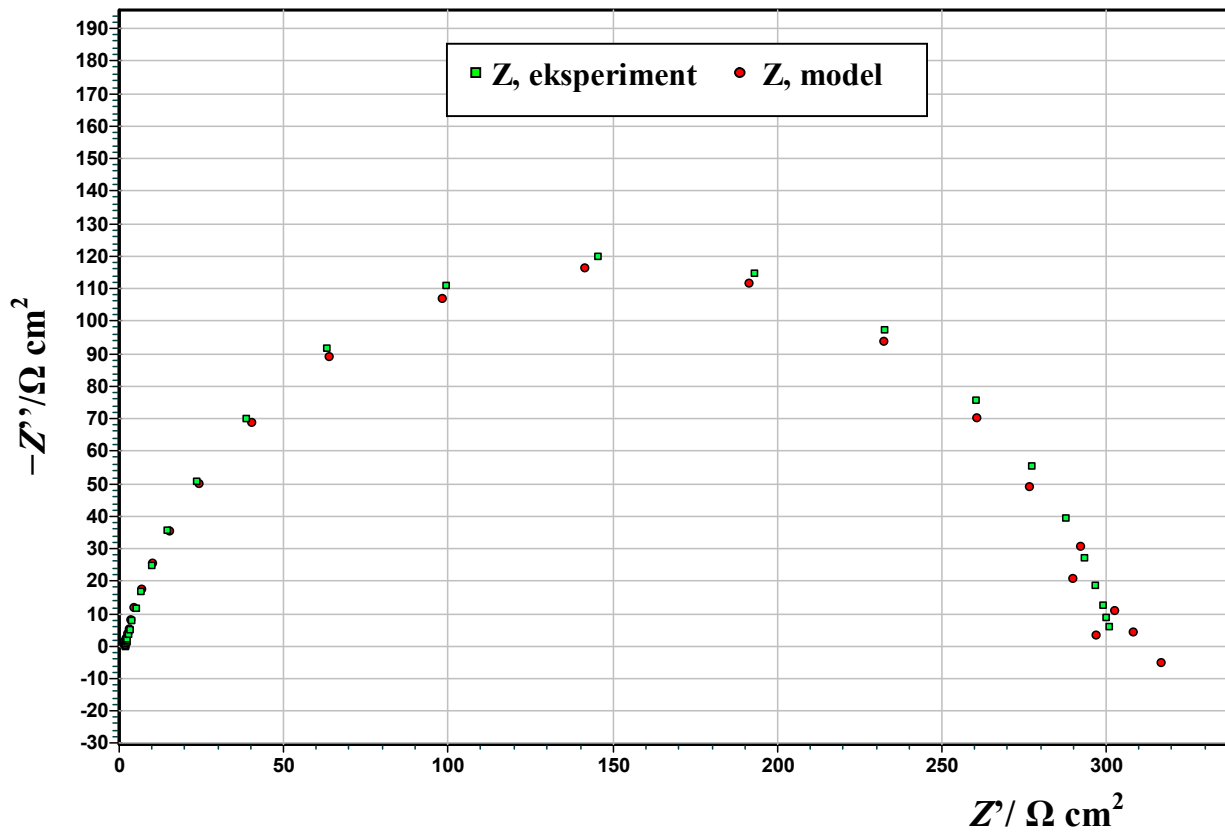


Slika 4. Bodeov impedancijski prikaz konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere*

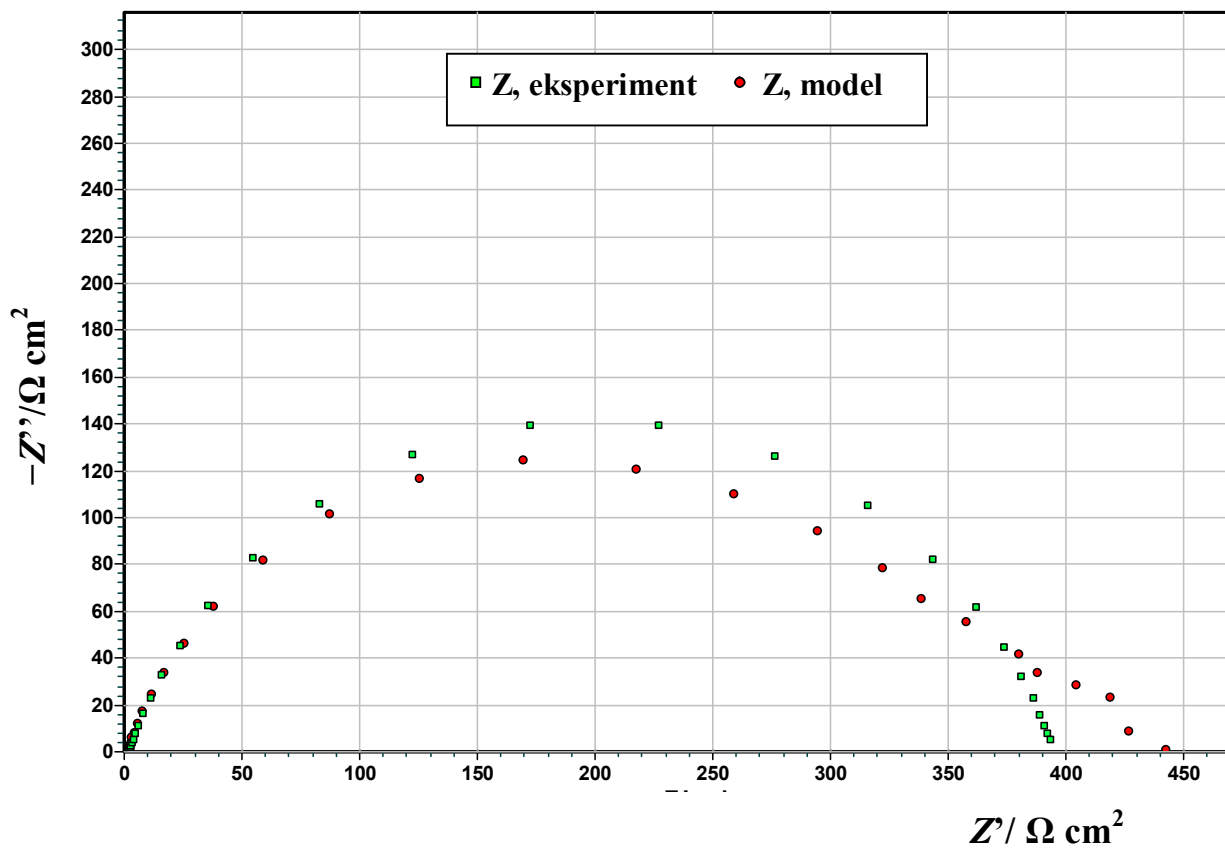
Nadalje, vidljivo je da impedancijski dijagrami sadrže depresivne polukrugove s centrom iznad realne osi, što je karakteristično za čvrste elektrode, a pripisuje se kombinaciji svojstava hrapavosti površine i nehomogenosti metalne elektrode [23]. U tom slučaju, otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$  i kapacitet dvosloja  $C_{dl}$  vezani su paralelno te tako predstavljaju pasivni elektrodni sustav. Mjerenjem impedancije realnog sustava može doći do odstupanja vrijednosti kapaciteta od «čistog kapaciteta». Stoga, radi podešavanja i zamjene kapaciteta  $C$ , uvodi se vrijednost  $Q_{dl}$  kao površinski konstantno fazni element dvosloja, koji predstavlja kombinaciju svojstava povezanih sa stanjem površine i elektroaktivnim tvarima. Pritom,  $R_{el}$  predstavlja nekompensirani otpor otopine (otpor elektrolita), a  $n$  mjeru heterogenosti površine elektrode [21]. Analiza eksperimentalnih EIS podataka dobivenih za konstrukcijski čelik u kiselom mediju s različitim koncentracijama *Aloe vere* provedena pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR) pokazuje da su se simulirane krivulje dobro podudarale s eksperimentalnim krivuljama (odstupanje je reda veličine  $10^{-4}$ ), što se može vidjeti na slikama 5-8.



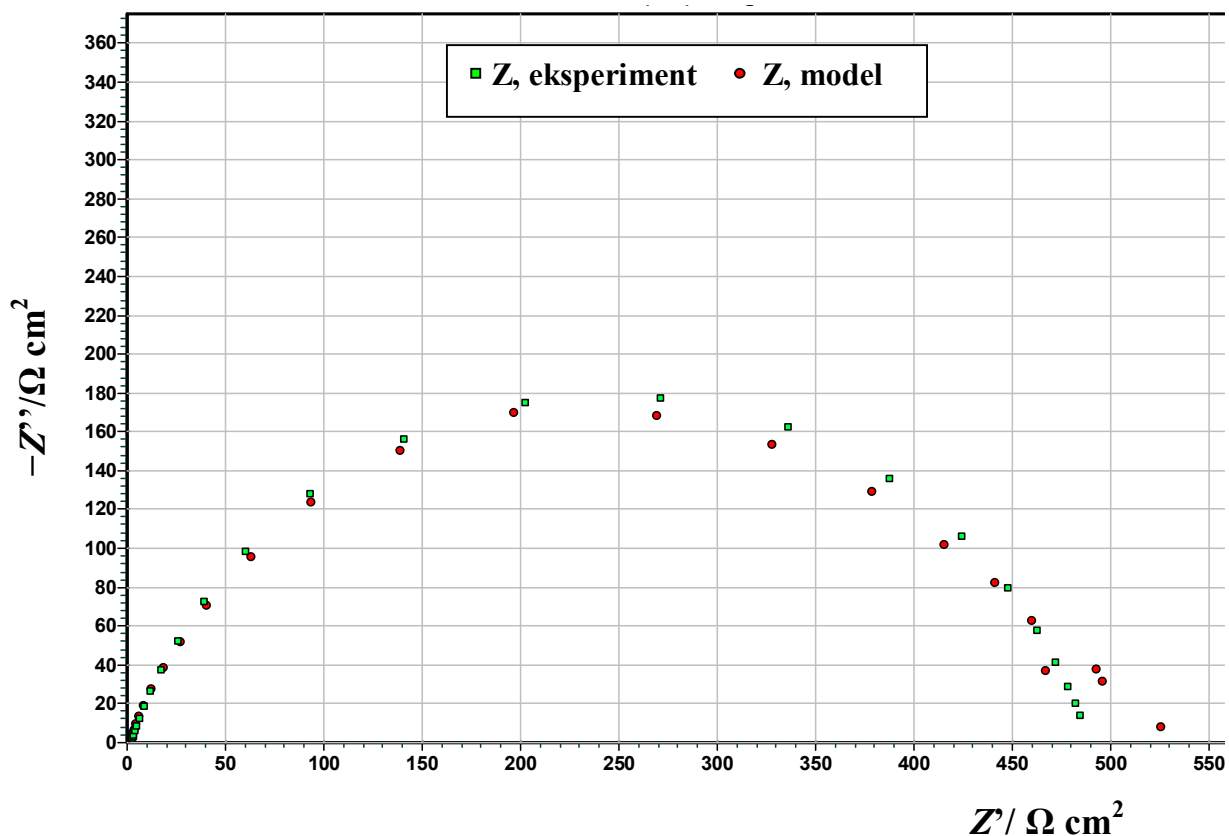
Slika 5. Nyquistov impedancijski prikaz ispitanog čelika u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0 % AV



Slika 6. Nyquistov impedancijski prikaz ispitnog čelika u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 10 % AV



Slika 7. Nyquistov impedancijski prikaz ispitnog čelika u mediju 0,5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 15 % AV



**Slika 8.** Nyquistov impedancijski prikaz ispitanog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 20 % AV

Parametri impedancije ispitanog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere* dobiveni modeliranjem pomoću modela najjednostavnijeg ekvivalentnog električnog kruga R(QR) prikazani su u tablici 4.

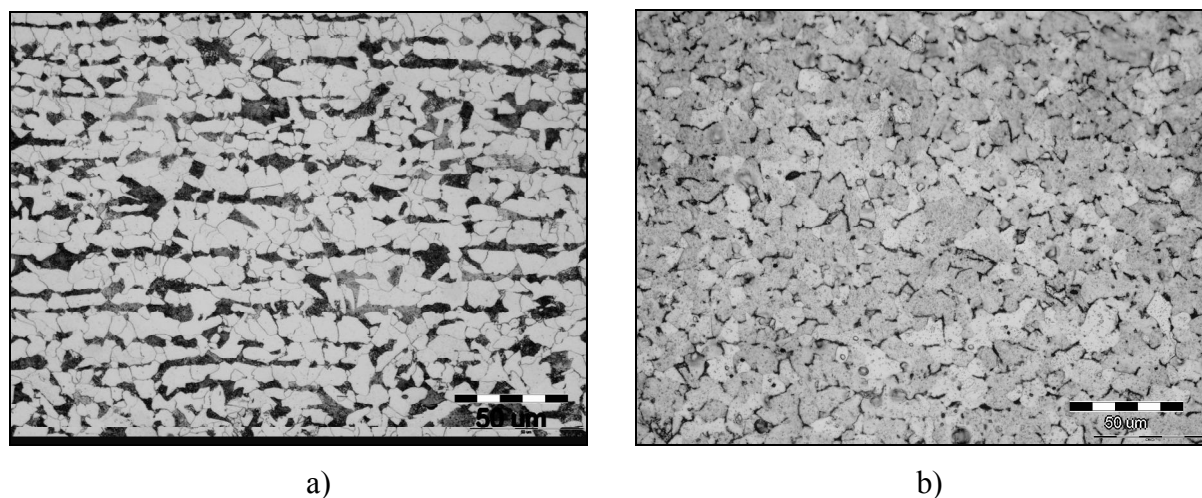
**Tablica 4.** Parametri impedancije ispitanog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere*

Medij	$E_{corr}$ vs SCE	$R_{el}$	$Q_{dl} \times 10^6$	$n$	$R_{ct}$
	mV	$\Omega \text{cm}^2$	$\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$		$\Omega \text{cm}^2$
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0 % AV	-494	1,75	104,6	0,85	149,8
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 10 % AV	-502	1,92	100,2	0,86	300,4
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 15 % AV	-510	1,98	96,3	0,84	393,3
0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 20 % AV	-515	2,07	92,2	0,81	487,4

Iz podataka u tablici 4 je vidljivo da konstrukcijski čelik ispitan u kiselom mediju bez dodatka *Aloe vere* pokazuje najmanji otpor prijenosu naboja  $R_{ct}$ , što se može povezati s relativno lakim razvijanjem vodika na površini elektrode i nastanku oksidnog sloja manje debljine [24]. Nasuprot tome, ispitivanjem impedancije konstrukcijskog čelika u kiselom mediju s različitim

koncentracijama *Aloe vere* dobivene su veće vrijednosti  $R_{ct}$ , što znači da je na njima nastao sloj veće debljine. Štoviše, uočeno je da porastom koncentracije *Aloe vere* u kiselini, raste i otpor prijenosu naboja pa je tako dobivena najveća vrijednost za  $R_{ct}$  u kiselom mediju s 20 % *Aloe vere*. Također, može se uočiti da povećavanjem koncentracije *Aloe vere* u kiselom mediju, dolazi do porasta otpora elektrolita  $R_{el}$  i do opadanja vrijednosti  $Q_{dl}$ . Nadalje, ispitani materijal pokazao je najvišu vrijednost  $Q_{dl}$  u kiselom mediju bez dodatka *Aloe vere*, što se može objasniti posljedicom manje kompaktnosti pasivnog sloja koji raste na površini ispitanog uzorka pa stoga raste i kapacitet na međupovršini metal/oksidni sloj ili unutar pasivnog sloja [25]. U skladu s time, vrijednosti dobivene za  $Q_{dl}$  su se sve više smanjivale s povećanjem koncentracije *Aloe vere*.

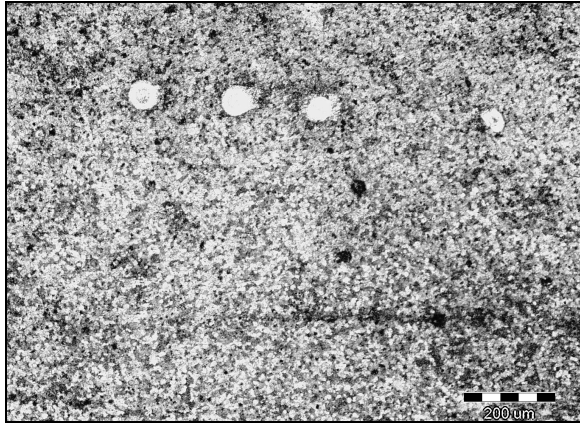
Uzrok ovakvom korozijskom ponašanju konstrukcijskog čelika može se pronaći u mikrostrukturi ispitanog konstrukcijskog čelika. Mikrostruktura ispitanog čelika dobivena nagrivanjem u nitalu i u samoj 0,5 M  $H_2SO_4$  prikazana je na slici 9.



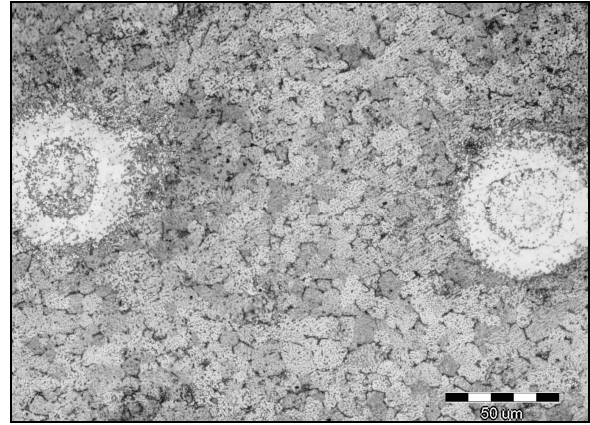
**Slika 9.** Mikrostruktura konstrukcijskog čelika dobivena pri povećanju od 500x: a) nagrivanjem u nitalu i b) nakon korozijske u 0,5 M  $H_2SO_4$  + 0 % AV

Iz slike 9.a) je vidljivo da se radi o konstrukcijskom čeliku trakaste feritno-perlitne mikrostrukture s veličinom zrna No. 9. [18]. Zbog svoje grubozrnate mikrostrukture više su mu izražene granice zrna, koje služe kao idealna mjesta za nakupljanje  $H^+$ -iona iz otopine. Nakon korozijske u 0,5 M  $H_2SO_4$  s različitim koncentracijama aloe vere, mikrostruktura ispitanog konstrukcijskog čelika poprima nešto drugačiji izgled (slika 9.b) i slika 10).

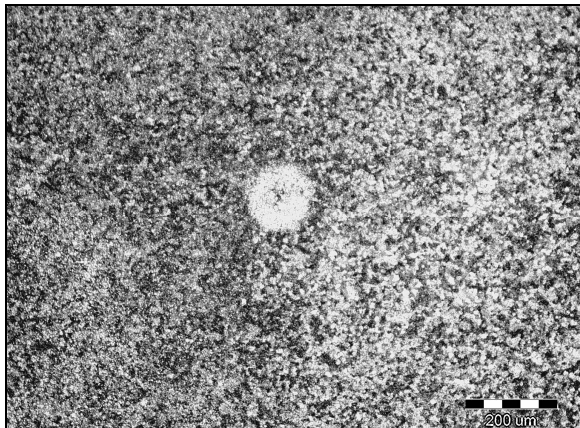




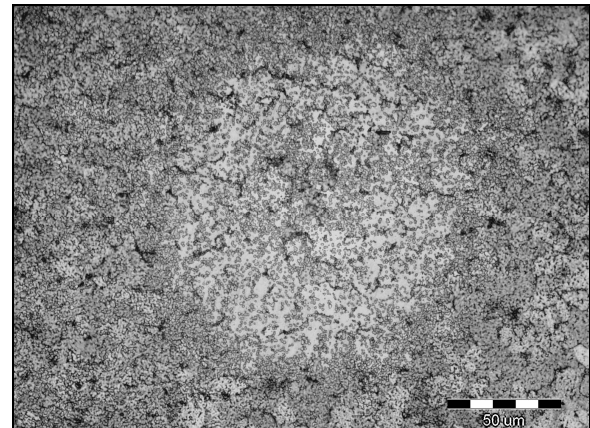
a)



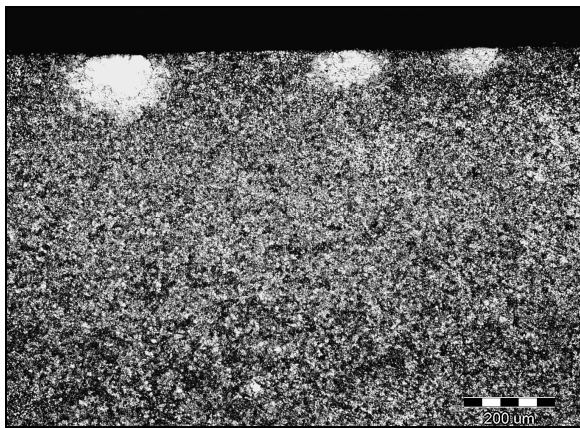
b)



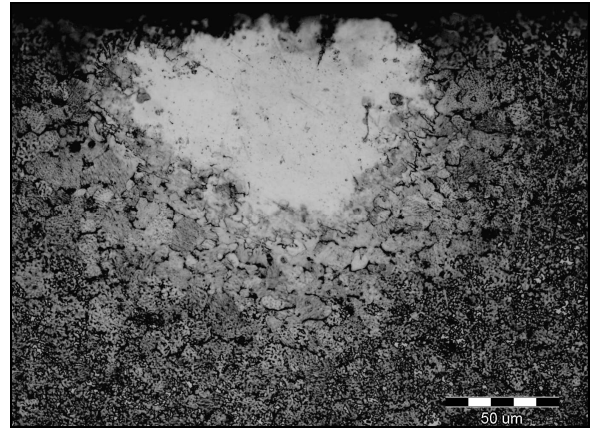
c)



d)



e)

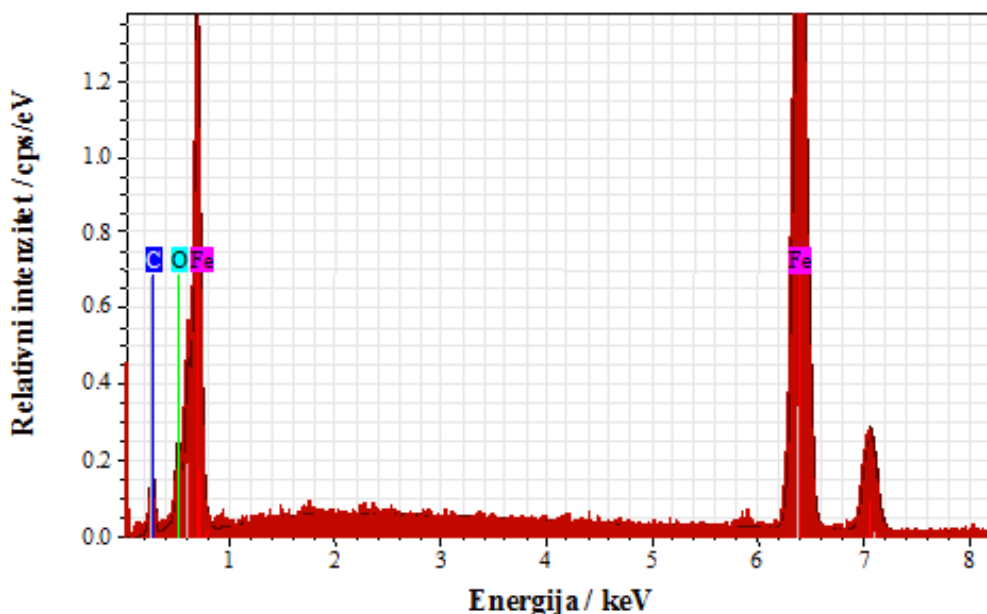
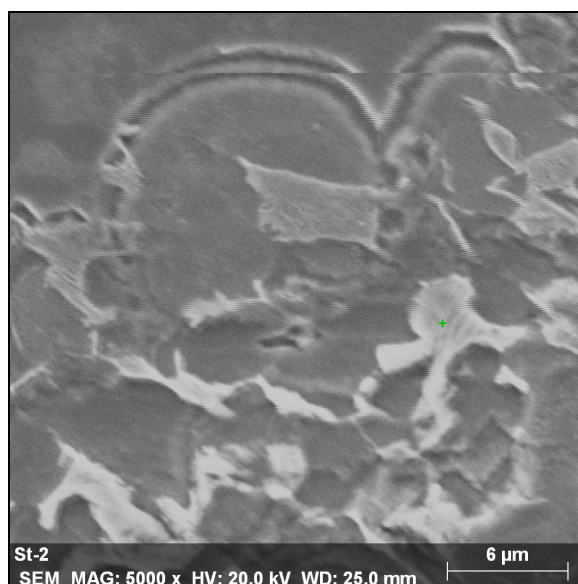


f)

**Slika 10.** Mikrostruktura konstrukcijskog čelika pri povećanjima od 100x i 500x nakon korozije u mediju:

- a) i b) 0,5 M  $H_2SO_4$  + 10 % AV,
- c) i d) 0,5 M  $H_2SO_4$  + 15 % AV,
- e) i f) 0,5 M  $H_2SO_4$  + 20 % AV

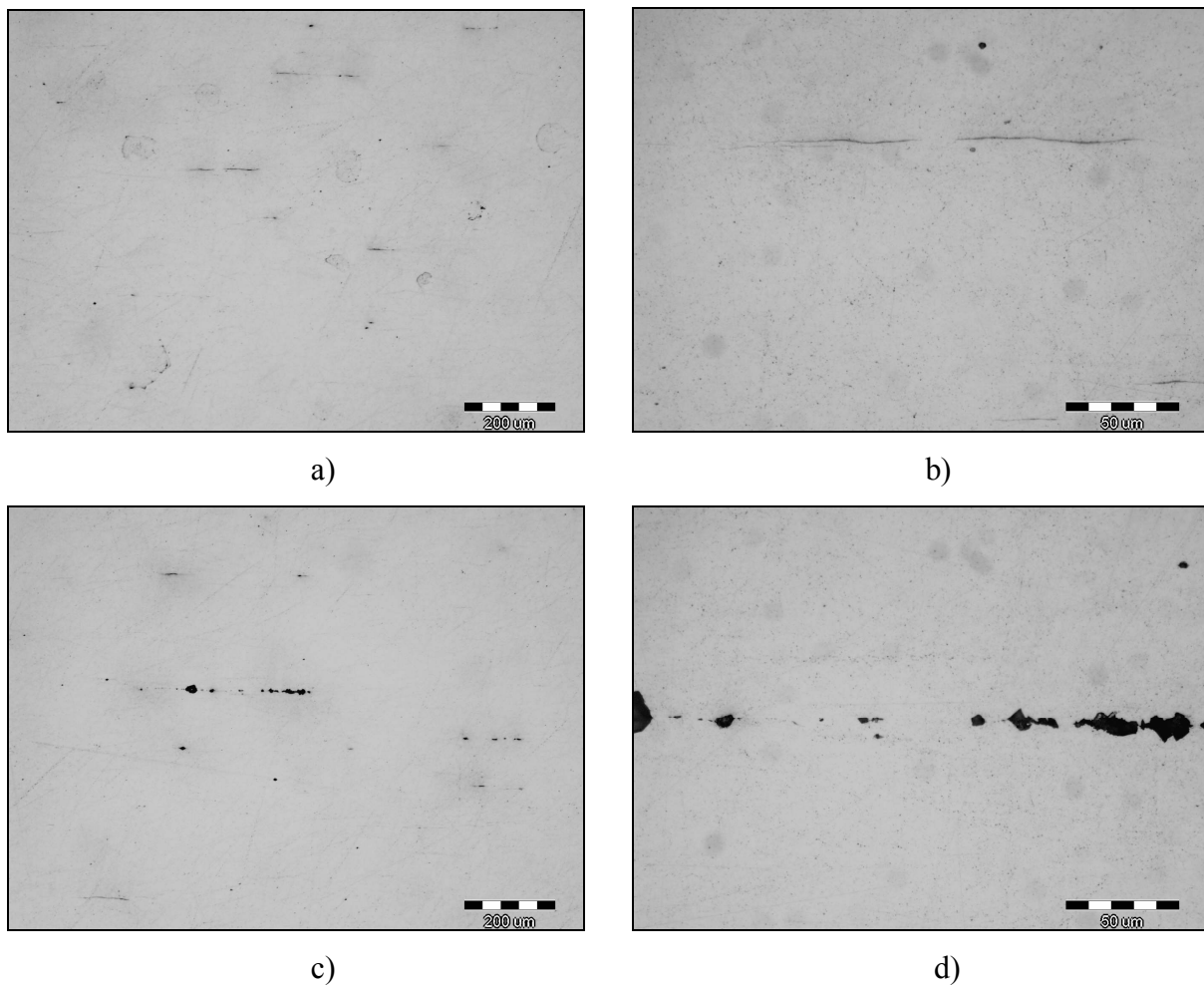
Naime, iz slike 10 je vidljivo da se dodatkom *Aloe vere* na površini ispitanog čelika adsorbiraju nakupine bijele boje, koje se s povećanjem koncentracije *Aloe vere* okrupnjavaju i zahvaćaju sve veću površinu ispitanog materijala. SEM/EDS analizom uočenih nakupina na površini konstrukcijskog čelika dokazano je da se radi o željeznim oksikarbidima, budući je registrirana povećana koncentracija željeza, kisika i ugljika (slika 11).



Element	Fe	C	O
At. %	75,62	12,41	11,97

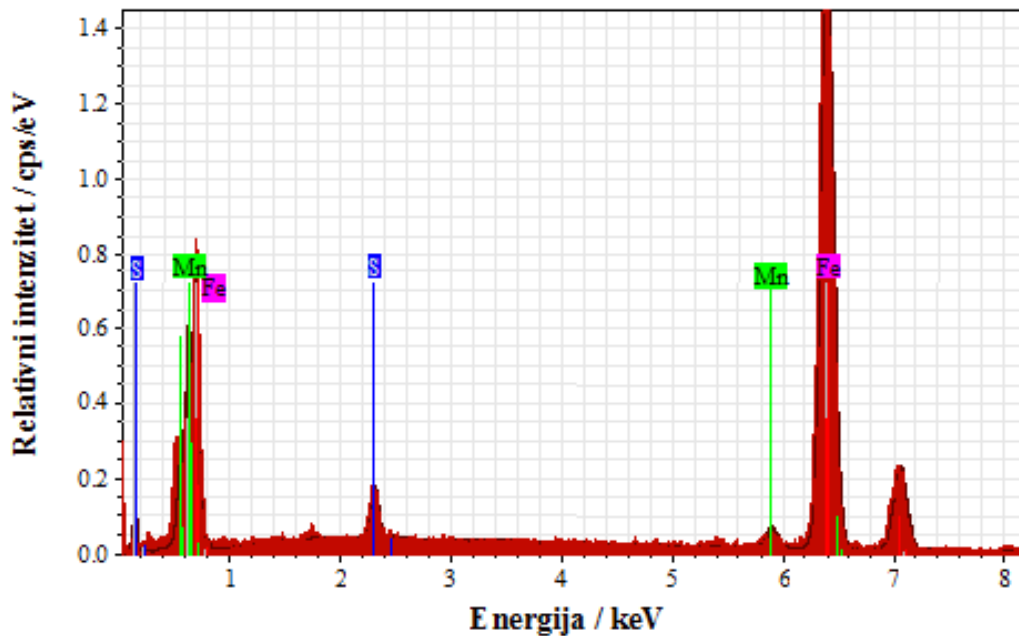
**Slika 11.** SEM/EDS analiza nakupine na konstrukcijskom čeliku nakon korozije u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 % AV

Također, zapaženo je da se registrirane nakupine naročito adsorbiraju upravo oko uključaka i nepravilnosti u mikrostrukturi ispitanog konstrukcijskog čelika. Metalografskom analizom ispitanog čelika zapažen je veći broj izduženih uključaka sivkaste boje duljine od 50-100  $\mu\text{m}$ , dok je registrirano vrlo malo globularnih uključaka duljine 10-15  $\mu\text{m}$  te samo jedan razmravljeni izduženi uključak crne boje duljine oko 350  $\mu\text{m}$  (slika 12).



**Slika 12.** Metalografski prikaz uključaka registriranih na ispitanom konstrukcijskom čeliku pri povećanjima od 100x i 500x: a) i b) globularni i izduženi tanki uključci, c) i d) globularni i razmravljeni uključci crne boje

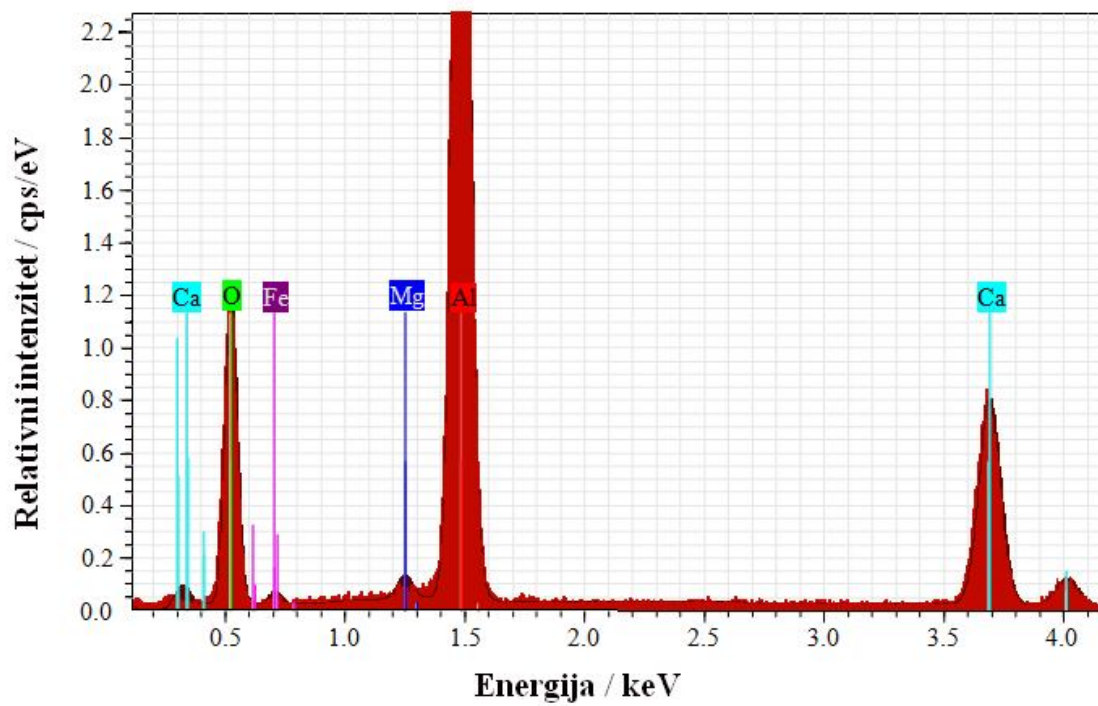
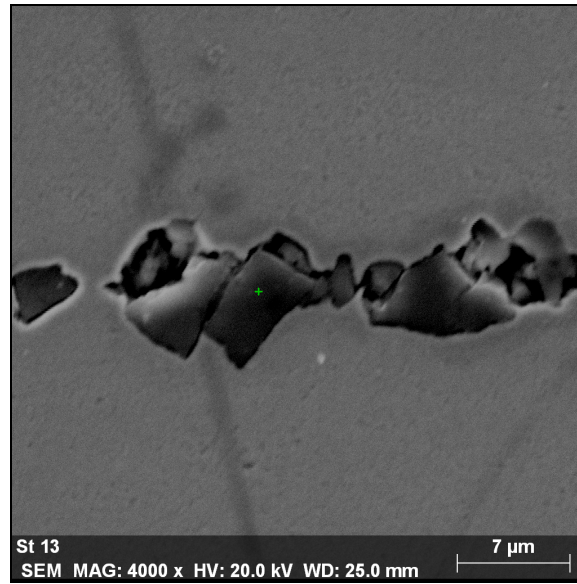
EDS analizom izduženog sivkastog uključka dokazano je da se radi o manganovom sulfidu, jer je zabilježena povećana koncentracija mangana i sumpora (slika 13). To je i logično, budući ovaj klasični visokočvrsti konstrukcijski čelik sadrži više sumpora u svom kemijskom sastavu od nekih modernih visokočvrstih čelika [20].



Element	Fe	S	Mn
At. %	94,02	3,62	2,36

**Slika 13.** SEM/EDS analiza manganovog sulfida na konstrukcijskom čeliku nakon korozije u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 % AV

Što se tiče razmrvljenog crnog uključka, EDS analiza je pokazala povećanu koncentraciju aluminija, kisika i kalcija, što dovodi do zaključka da se radi o kalcijevom aluminatu (slika 14).



Element	O	Al	Ca	Fe	Mg
At. %	60,71	29,98	7,76	0,83	0,71

**Slika 14.** SEM/EDS analiza kalcijevog aluminata na konstrukcijskom čeliku nakon korozije u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10 % AV

Sumarno promatrajući rezultate elektrokemijskih i metalografskih ispitivanja može se zaključiti da *Aloe vera* u kiselom mediju pospješuje nastanak i adsorpciju oksikarbida na površini ispitanog konstrukcijskog čelika, koji onda predstavljaju izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitanom materijalu. Uzrok tako dobroj adsorpcijskoj sposobnosti su organski spojevi *Aloe vere* koji posjeduju veliku molarnu masu i višeatomne i  $\pi$  centre u svojoj molekularnoj strukturi [17,26,27]. Ti organski spojevi poput tanina, steroida, saponina, karbohidrata, polisaharida itd. pokazuju inhibicijsko djelovanje na brzinu korozije jer se adsorbiraju na površinu konstrukcijskog čelika te tako smanjuju površinu dostupnu agresivnim ionima iz otopine.

## 6. ZAKLJUČCI

1. Elektrokemijskim ispitivanjima te metalografskom i SEM/EDS analizom proučavana je korozijska otpornost klasičnog konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s različitim koncentracijama *Aloe vere*.
2. Metodom potenciodinamičke polarizacije je ustanovljeno da *Aloe vera* pokazuje inhibicijsko djelovanje na proces korozije ispitanog čelika. Također je uočeno da se povećanjem koncentracije *Aloe vere* u kiselom mediju smanjuje brzina korozije i povećava djelotvornost inhibitora.
3. Analiza elektrokemijske impedancijske spektroskopije je pokazala da s porastom koncentracije *Aloe vere* raste otpor prijenosu naboja, što znači da raste i zaštitni sloj, koji omogućava povećanje korozijske otpornosti.
4. Metalografskim ispitivanjima mikrostrukture površine konstrukcijskog čelika nakon korozije u kiselom mediju s različitim koncentracijama *Aloe vere* uočene su bijele nakupine koje se formiraju najčešće oko uključaka u ispitanom materijalu.
5. SEM/EDS analiza je pokazala da su registrirane nakupine željezni oksikarbidi koji potječu od organskih spojeva *Aloe vere*, a adsorbiraju se na mjestima MnS-uključaka. Evidentirani oksikarbidi rastu s porastom koncentracije *Aloe vere* te tako predstavljaju izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitanom materijalu.

## 7. ZAHVALE

Ovaj je rad izrađen u okviru projekta 124-1241565-1524, financiranog sredstvima Ministarstva znanosti, obrazovanja i športa Republike Hrvatske.

## 8. POPIS LITERATURE

1. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije I, Školska knjiga, Zagreb, 1990.
2. I. Esih, Z. Dugi, Tehnologija zaštite od korozije II, FSB, Zagreb, 1992.
3. E. Stupnišek-Lisac, Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2007.
4. V. Alar, I. Juraga, F. Kapor, V. Rede, Djelovanje ekoloških inhibitora na brzinu korozije ugljičnog čelika u morskoj vodi, Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., str. 333-337.
5. B. Jarić, A. Rešetić, Korozija i katodna zaštita, Korexpres, Zagreb, 2003.
6. I. Esih, Osnove površinske zaštite, FSB, Zagreb, 2003.
7. M. Gojić, Površinska obradba materijala, Denona d.o.o., Zagreb, 2010.
8. J. T. Nwabanne, V. N. Okafor, Inhibition of the corrosion of mild steel in acidic medium by *Vernonia Amygdalina*: Adsorption and thermodynamics study, Journal of Emerging Trends in Engineering and Applied Sciences **2** (2011) 4, 619-625.
9. E. E. Oguzie, Corrosion inhibitive effect and adsorption behaviour of *Hibiscus Sabdariffa* extract on mild steel in acidic media, Portugaliae Electrochimica Acta **26** (2008) 303-314.
10. I. Juraga, V. Šimunović, I. Stojanović, Primjena inhibitora u zaštiti od korozije u brodogradnji, Opatija, Sorta 2006.
11. P. B. Raja, M. G. Sethuraman, Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media-A review Materials Letters **62** (2008) 113-116.
12. A. Y. El-Etre, M. Abdallah, Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water, Corrosion science **42** (2000) 731-738.
13. A. M. Abdel-Gaber, B. A. Abd-El-Nabey, I. M. Sidahmed, A. M. El-Zayady, M. Saadawy, Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media, Corrosion Science **48** (2006) 2765-2779.
14. S. T. Arab, A. M. Al-Turkustani, R. H. Al-Dhahiri, Synergistic effect of *Azadirachta Indica* extract and iodide ions on the corrosion inhibition of aluminium in acid media, Journal of the Korean Chemical Society **52** (2008) 3, 281-294.
15. O. K. Abiola, A. O. James, The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution, Corrosion Science **52** (2010) 661-664.

16. A. Y. El-Etre, Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, *Journal of Colloid and Interface Science* **314** (2007) 578-583.
17. L. R. Chauhan, G. Gunasekaran, Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium, *Corrosion Science* **49** (2007) 1143-1161.
18. J. Malina, A. Begić Hadžipašić, M. Malina, Utjecaj mikrostrukture na difuzijska svojstva vodika u niskolegiranim čelicima, *Zbornik radova 11. Savjetovanja o materijalima, tehnologijama, trenju i trošenju*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2006., str. 113-122.
19. J. Zrnik, I. Mamuzić, S. V. Dobatkin, Recent progress in high strength low carbon steels, *Metalurgija* **45** (2006) 323-331.
20. A. Begić Hadžipašić, H. Hadžipašić, S. Vrbanjac, Utjecaj medija i mikrostrukture na korozijsko ponašanje dvofaznih čelika, *Zbornik radova Međunarodnog savjetovanja o materijalima, tribologiji, recikliranju*, Hrvatsko društvo za materijale i tribologiju, Vela Luka, 2011., str. 11-22.
21. A. K. Satapathy, G. Gunasekaran, S. C. Sahoo, K. Amit, P. V. Rodrigues, Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution, *Corrosion Science* **51** (2009) 2848-2856.
22. R. Solmaz, G. Kardas, M. C. Ulha, B. Yazici, M. Erbil, Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media, *Electrochimica Acta* **53** (2008) 5941-5952.
23. M. A. Quraishi, A. Singh, V. K. Singh, D. K. Yadav, A. K. Singh, Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by extract of *Murraya Koenigii leaves*, *Materials Chemistry and Physics* **122** (2010) 114-122.
24. J. C. Rocha, J. A. Cunha Ponciano Gomes, E. D'Elia, Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts, *Corrosion Science* **52** (2010) 2341-2348.
25. S. Kožuh, M. Gojić, M. Kraljić Roković, The effect of PWHT on electrochemical behaviour of AISI 316L weld metal, *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly* **22** (2008) 4, 421-431.
26. N. O. Eddy, S. A. Odoemelam, Inhibition of the corrosion of mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> by ethanol extract of Aloe vera, *Resin&Pigment Technology* **38** (2009) 2, 111-115.
27. E. E. Oguzie, Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel, *Corrosion Science* **50** (2008) 2993-2998.



# INHIBICIJA KOROZIJE KONSTRUKCIJSKOG ČELIKA U KISELOM MEDIJU PRIMJENOM *ALOE VERE* KAO „ZELENOG“ INHIBITORA

**Dalibor Petrović**

## SAŽETAK

U ovom radu ispitana je korozijska otpornost konstrukcijskog čelika u mediju 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> primjenom različitih koncentracija aloe vere kao „zelenog“ inhibitora. Elektrokemijska mjerenja su pokazala da s porastom koncentracije aloe vere opada brzina korozije, što znači da aloe vera pokazuje inhibirajuće djelovanje na brzinu korozije ispitanog konstrukcijskog čelika. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija pokazala je da porastom koncentracije aloe vere raste i otpor prijenosu naboja, što upućuje na činjenicu da dodatak aloe vere pospješuje nastanak i rast zaštitnog sloja na ispitanom materijalu. Metalografskim ispitivanjima je dokazano da se dodatkom aloe vere u kiselom mediju stvaraju nakupine, čijom SEM/EDS analizom je ustanovljeno da se radi o željeznim oksikarbidima. Očito je da aloe vera pospješuje nastanak i adsorpciju oksikarbida na površini ispitanog konstrukcijskog čelika, koji onda predstavljaju izuzetno dobru barijeru agresivnim ionima u ispitanom materijalu.

**Ključne riječi:** korozijska otpornost, konstrukcijski čelik, aloe vera, zeleni inhibitor, mikrostruktura.

## CORROSION INHIBITION OF STRUCTURAL STEEL IN ACID MEDIUM BY *ALOE VERA* AS „GREEN“ INHIBITOR

**Dalibor Petrović**

## SUMMARY

In this paper corrosion resistance of structural steel in medium of 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> using various concentrations of aloe vera as green inhibitor was examined. Electrochemical measurements have shown that with increasing concentration of aloe vera corrosion rate decreases, which means that aloe vera showed an inhibitory effect on the corrosion rate of the tested structural steel. Electrochemical impedance spectroscopy showed that with increasing concentration of aloe vera increases the charge transfer resistance, which suggests that the addition of aloe vera promotes the evolution and growth of the protective layer on the tested material.

Metallographic tests proved that the addition of aloe vera to acidic medium promotes cluster forming, whose SEM/EDS analysis revealed the presence of iron oxycarbides. It is obvious that aloe vera accelerates the evolution and adsorption of oxycarbides on the surface of the examined structural steel, which then represent a very good barrier to aggressive ions in the tested material.

**Key words:** corrosion resistance, structural steel, aloe vera, green inhibitor, microstructure.

## **ŽIVOTOPIS**

Dalibor Petrović rođen je 25. listopada 1990.g. u Sisku. Pohađao je Osnovnu školu „Galdovo“ u Sisku kao i Tehničku školu Sisak, smjer računalnog tehničara u strojarstvu. Preddiplomski sveučilišni studij metalurgije na Metalurškom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu upisuje akademske godine 2009./2010. Godine 2010. i 2011. dobiva „Dekanovu nagradu“ za izvanredan uspjeh ostvaren tijekom studiranja. Prvi semestar akademske godine 2011./2012. boravio je u Ljubljani na Naravoslovnotehniškoj fakulteti na odsjeku za materijale i metalurgiju, smjer metalurgija, u sklopu međunarodne suradnje programa ERASMUS.