

ВПЛИВ РАМНОЛІПІДНОГО БІОКОМПЛЕКСУ НА КОРОЗІЮ ДЮРАЛЮМІНІЮ ЗА МЕХАНІЧНОЇ АКТИВАЦІЇ ЙОГО ПОВЕРХНІ

І. М. ЗІНЬ¹, О. В. КАРПЕНКО², С. А. КОРНІЙ¹, Г. Г. МІДЯНА²,
М. Б. ТИМУСЬ¹, О. П. ХЛОПІК¹, І. В. КАРПЕНКО², В. М. ЛИСЯК²

¹ Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів;

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України, Львів

Корозійно-електрохімічними та квантово-хімічними методами досліджували інгібування корозії алюмінієвого сплаву поверхнево-активним продуктом біосинтезу (біоПАР) штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамноліпідний біокомплекс – РБК). Встановлено, що РБК здатний ефективно інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування збільшується з ростом концентрації біоПАР. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення вмісту біоПАР у корозивному середовищі не призводить до суттєвого збільшення його захисного протикорозійного ефекту. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з формуванням бар'єрної плівки та утворенні рамноліпідом з іонами алюмінію малорозчинної комплексної сполуки на анодних ділянках металу. РБК ефективно протидіє корозії алюмінієвого сплаву за його механічної активації. Додавання в корозивне середовище біоПАР у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві на стадії репасивації порівняно з неінгібованим середовищем.

Ключові слова: рамноліпідний біокомплекс, інгібування корозії, алюмінієвий сплав, репасивація, поляризація, струм корозії, квантово-хімічні розрахунки.

Органічні інгібітори корозії представлені різними класами сполук, переважна більшість яких є синтетичними і не зустрічаються в природі [1]. Ці екологічно небезпечні сполуки, які важко розкладаються, негативно впливають на біосферу. Тому постійно ведуться пошуки нових інгібіторів корозії, які би вигідно відрізнялись від відомих не тільки вищою ефективністю, але й екологічною безпекою. Останнім часом посилену увагу науковців привертають так звані “зелені” інгібітори, отримані з рослинної сировини або відходів її переробки [2, 3]. Наприклад, розроблено інгібітори корозії сталі на основі екстракту шроту ріпаку, які не містять токсичних сполук і мають низьку вартість за достатньо високого рівня захисту [4]. Виділили з кори і стружки дуба екстракти та створили синергічні екологічно безпечні інгібіторні композиції на їх основі, що на 80...95% захищають вуглецеві сталі від корозії у воді [5]. Активними протикорозійними компонентами рослинних екстрактів є нетоксичні флавоноїди, алкалоїди та інші природні продукти [3]. Присутність танінів, целюлози та поліциклічних сполук в екстрактах, зазвичай, поліпшує формування захисної плівки на металі, зупиняючи його корозію. “Зелені” інгібітори можуть бути ефективні в різноманітних корозивних середовищах для більшості металів, в тому числі і для алюмінієвих сплавів [6]. Рослинні інгібітори діють переважно за адсорбційним механізмом. Нетоксичність та біодеградабельність є їхніми головними перевагами [2]. Однак внаслідок нестабільності хімічного складу вихідної сировини їхні протикорозійні характеристики

змінюються в широкому діапазоні, що обмежує їх широке застосування у промисловості.

Поверхнево-активні речовини (біоПАР), одержані шляхом мікробного синтезу за використання субстратів, є екологічно безпечними та економічно вигідними [7]. Різноманітність фізико-хімічних та біологічних властивостей біоПАР визначає можливість їх використання у нафтодобувній, хімічній, фармацевтичній промисловості, сільському господарстві, а також для вирішення екологічних проблем [8, 9]. Ефективність біоПАР обумовлена їх здатністю за малих концентрацій істотно знижувати поверхневий і міжфазний натяг водних розчинів, утворювати дрібнодисперсні та стабільні емульсії. За своїми основними характеристиками вони не поступаються синтетичним поверхнево-активним речовинам. Поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс (РБК) є продуктом біосинтезу бактеріального штаму *Pseudomonas sp. PS-17* [10–12]. Ця біоПАР ефективна за різних температур, в широкому діапазоні кислотності рН і концентрацій солей, нетоксична та біодеградабельна. Це унікальна природна композиція позаклітинних рамноліпідів з полісахаридом альгінатної природи. Для розчинів РБК характерні низькі значення поверхневого натягу (28,0...31,0 мН/м), що свідчить про їх високу поверхневу активність. Раніше [13] встановили протикорозійний ефект синтетичних (не біогенних) ПАР на вуглецевих сталях та алюмінієвих сплавах. Зокрема, сурфактанти на основі солей натрію виявили здатність до інгібування корозії алюмінієвого сплаву АА 6351 в 0,01 М розчині NaCl за умов вільної корозії та анодної поляризації [13]. Ці речовини адсорбуються на поверхні оксиду алюмінію, витісняючи хлорид-іони. Вони гальмують зародження корозійних пітінгів на поверхні алюмінієвого сплаву в хлоридвмісному розчині [14].

Виявили, що рамноліпідний біокомплекс та супернатант культуральної рідини штаму *Pseudomonas sp. PS-17*, до складу якого РБК входить за відносно невеликих концентрацій, інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16Т (аналога АА 2024) у дистильованій воді та 0,1% розчині натрію хлориду [15]. Ефективність інгібування збільшується з ростом концентрації біоПАР. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення їх вмісту в корозивному середовищі суттєво не впливає на захисний ефект. Зроблено припущення, що механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул цих ПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з подальшим утворенням бар'єрної плівки. Слід відзначити, що обидва біоПАР захищали алюмінієвий сплав за наявності в корозивному середовищі депасиваторів – хлорид-іонів [15], тому цікаво детальніше вивчити захисну дію РБК, коли пасивна плівка на металі механічно пошкоджена. На практиці така ситуація трапляється під час трибокорозії конструкцій, виготовлених з алюмінієвих сплавів.

Для вивчення механізмів інгібування корозії металів, зокрема органічними сполуками, широко використовують квантово-хімічні розрахунки, які є корисними під час визначення молекулярної структури сполук, їх електронної будови і реакційної здатності [16]. Відомо, що гальмування корозії при цьому залежить від деяких фізико-хімічних і електронних властивостей сполук, а саме: їх функціональних груп, стеричних ефектів, електронної густини донорних атомів, орбітального характеру передачі електронів тощо.

Мета роботи – вивчити особливості захисної дії рамноліпідного біокомплексу на алюмінієвому сплаві з механічно активованою поверхнею в середовищі синтетичного кислого дощу.

Методична частина. Інгібування корозії дюралюмінієвого сплаву Д16Т (ГОСТ 4784-97), який широко застосовують в авіації, на транспорті та у будівельній промисловості, вивчали за кімнатної температури методом потенціодинамічної поляризації на потенціостаті Gill AC. Швидкість розгортки потенціалу стано-

вила 2 mV/c. Поверхню зразків металу з площею робочої поверхні 1 cm² перед зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером марки P320 та знежирювали ацетоном. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – сплав Д16Т, електрод порівняння – хлоридсрібний насичений, допоміжний – платиновий. Струми корозії сплаву визначали екстраполяцією тафелєвських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми АСМ Analysis v4.

Корозивним середовищем слугував синтетичний кислий дощ такого складу: 3,18 g/l H₂SO₄ + 4,62 g/l (NH₄)₂SO₄ + 3,20 g/l Na₂SO₄ + 1,58 g/l HNO₃ + 2,13 g/l NaNO₃ + 8,48 g/l NaCl з рН 4,5 за додавання до нього РБК у кількості ефективної речовини 0,06 g/l; 0,1 g/l та 0,5 g/l. РБК синтезовано у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

Досліджували ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву з механічно активованою поверхнею на спеціальному пристрої-гільйотині згідно з методикою [17]. Зразок у вигляді дроту діаметром 3 mm зі сплаву Д16Т подавали крізь ущільнений отвір у комірку з інгібованим корозивним розчином до міні-гільйотини з керамічним непровідним лезом. Кулачковим механізмом дріт відрізали по лінії перерізу, щоб одержати свіжоутворену поверхню без оксидної плівки на торці. За допомогою потенціостата, електрода порівняння та допоміжного електрода на торці дроту після зрізання утримували стаціонарне значення потенціалу вільної корозії сплаву Д16Т у вихідному стані, одночасно фіксуючи струм його анодної поляризації.

Поверхню зразків алюмінієвого сплаву Д16Т після витримки в корозивних середовищах вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP.

Для прогнозування реакційної здатності РБК моделювали та розраховували молекулу монорамноліпиду, яка складає структурну основу поверхнево-активного рамноліпідного біокомплексу. Електронну та геометричну структури оптимізованої молекули монорамноліпиду розраховували із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 [18] за допомогою теорії функціонала густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) для обмінно-кореляційного функціонала B3LYP [19] і базисного набору 6-31G для атомів кисню, водню та вуглецю. В результаті розрахунку отримали повну енергію молекули E , її теплоту утворення H , енергії вищої зайнятої E_{HOMO} та нижчої вільної E_{LUMO} молекулярних орбіталей, значення енергетичної щільності $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена та інші похідні характеристики.

Результати дослідження та їх обговорення. Поляризаційні дослідження виявили зменшення анодних та катодних струмів алюмінієвого сплаву Д16Т у кислому дощовому розчині за присутності різних концентрацій РБК (рис. 1). Якщо за ефективного вмісту біоПАр рівному 0,06 g/l цей ефект майже непомітний, то за більших його концентрацій інгібування електродних реакцій на сплаві суттєво зростає. У всіх розчинах спостерігали переважно змішаний катодно-анодний контроль корозії металу. Потенціал корозії алюмінієвого сплаву за менших концентрацій сурфактанта-інгібітора зміщений у позитивний бік (рис. 1), що може свідчити про першочергову адсорбцію органічних молекул на анодних ділянках металу з подальшим перекриттям всієї поверхні металу зі збільшенням вмісту РБК у кислому дощовому розчині. Зі зростанням концентрації РБК у корозивному розчині струми корозії металу значно зменшуються (рис. 2). Так, після 48 h витримки алюмінієвого сплаву в кислому дощі, що містить 0,5 g/l РБК, струми корозії стають нижчими у 13,8 разів порівняно з неінгібованим середовищем. Слід відзначити, що зменшення вмісту РБК у корозивному розчині з 0,1 до 0,06 g/l

призводить до різкого збільшення швидкості корозії сплаву, що, імовірно, пов'язано з досягненням концентрації меншої за критичну для міцелотворення (ККМ). Згідно з працями [20, 21], ККМ для рамноліпідного біосурфактанта у водній емульсії наближається до 0,1 g/l. Упродовж 120 h випробувань найнижчі струми корозії алюмінієвого сплаву в межах 0,65...0,8 mA/cm² спостерігали у синтетичному кислому дощі, інгібованому РБК за концентрації 0,5 g/l. Слід відзначити, що зі збільшенням вмісту РБК у корозивному розчині з 0,1...0,5 g/l густина струму саморозчинення алюмінієвого сплаву зменшується орієнтовно на 1,0...1,5 mA/cm², тоді як за зміни концентрації від 0,06...0,1 g/l знижується в середньому на 6,0...6,5 mA/cm². За досягнення ККМ біосурфактанта ($\approx 0,1$ g/l) у корозивному розчині поверхня металу повністю покривається адсорбційною органічною плівкою і подальше збільшення кількості інгібітора не призводить до суттєвого підвищення захисного ефекту.

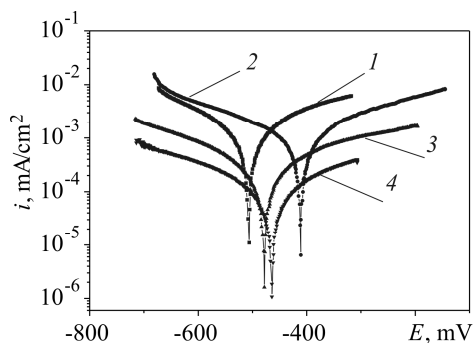


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після витримки 48 h у синтетичному кислому дощі з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,06 g/l; 3 – 0,1 g/l; 4 – 0,5 g/l.

Fig. 1. Polarization curves of D16T aluminum alloy in synthetic acid rain at different concentration of rhamnolipid biocomplex (RBC) after exposure 48 h: 1 – uninhibited rain solution; 2 – 0.06 g/l; 3 – 0.1 g/l; 4 – 0.5 g/l.

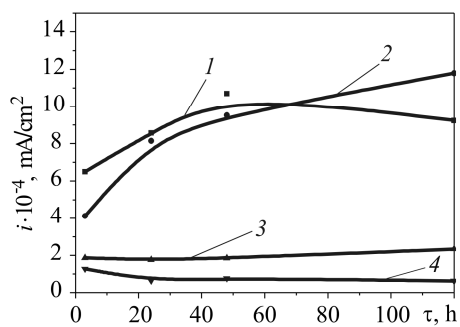


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Часові залежності струму корозії алюмінієвого сплаву Д16Т у синтетичному кислому дощі з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,06 g/l; 3 – 0,1 g/l; 4 – 0,5 g/l.

Fig. 2. Time dependence of corrosion current for D16T aluminum alloy in synthetic acid rain at different concentration of RBC: 1 – uninhibited rain solution; 2 – 0.06 g/l; 3 – 0.1 g/l; 4 – 0.5 g/l.

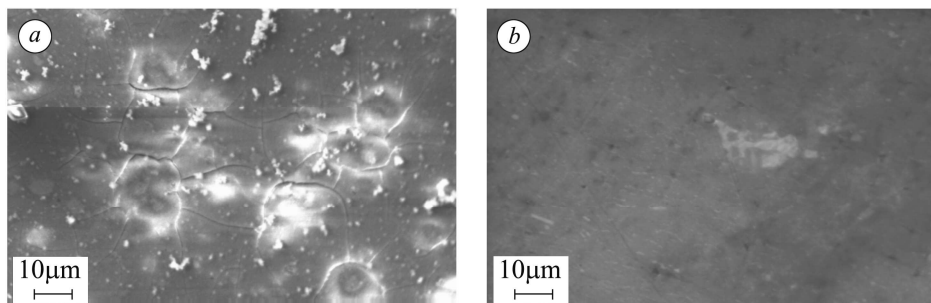


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні сплаву Д16Т після семи днів витримки в кислому дощі без інгібітора (a) та за додавання 0,5 g/l РБК (b).

Fig. 3. Electron microscopic image of D16T alloy surface after 7 days exposure in acid rain without inhibitor (a) and by adding 0.5 g/l RBC (b).

Електронно-мікроскопічними дослідженнями виявлено (рис. 3), що на поверхні алюмінієвого сплаву поблизу катодних інтерметалічних включень після семи днів витримки в кислому дощовому розчині утворюються локальні корозійні ураження, навколо яких скупчуються желеподібні продукти корозії алюмінію. Водночас зразок сплаву Д16Т у розчині кислого дощу, інгібованому 0,5 г/л РБК, не показує жодних ознак корозії, імовірно через присутність на його поверхні тонкої органічної плівки. На це вказує деяке погіршення електронної провідності поверхні зразка, виявлене під час одержання зображення на мікроскопі.

Далі протикорозійну ефективність РБК досліджували за умов механічного руйнування пасивної оксидної плівки на алюмінієвому сплаві та утворення ювенільної поверхні. Це відбувається тоді, коли алюмінієва конструкція працює в умовах фретинг-корозії або корозійної втоми. Вивчали густину струму анодної поляризації сплаву Д16Т за потенціалу вільної корозії після його розрізання на пристрої-гільютині. При цьому в момент гільютинування зразка в корозивному середовищі густина струму різко зростала впродовж кількох мілісекунд, а потім поступово зменшувалася за степеневим законом. Така залежність густини струму свідчить про відновлення на поверхні металу захисної плівки за відсутності її повторної механічної активації. Встановлено (рис. 4), що після 500 с репасивації свіжоутвореної поверхні сплаву Д16Т у розчині з РБК густина струму i_p у 8–12 разів менша порівняно з неінгібованим середовищем. Зі збільшенням концентрації біоПАР у розчині струм поляризації спадає. Причиною зменшення густини струму може бути формування на поверхні сплаву оксидної плівки в неінгібованому розчині та комбінованого оксидного та органічного шару в розчинах з РБК.

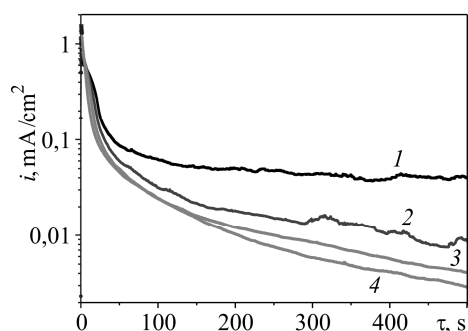


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка сплаву Д16Т після гільютинування в кислому дощовому розчині за різної концентрації РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,1 г/л; 3 – 0,25 г/л; 4 – 0,5 г/л.

Fig. 4. Time dependences of the polarization current density at the free corrosion potential for D16T alloy sample after guillotining in acid rain solution with different concentrations of RBC: 1 – uninhibited rain solution; 2 – 0.06 g/l; 3 – 0.1 g/l; 4 – 0.5 g/l.

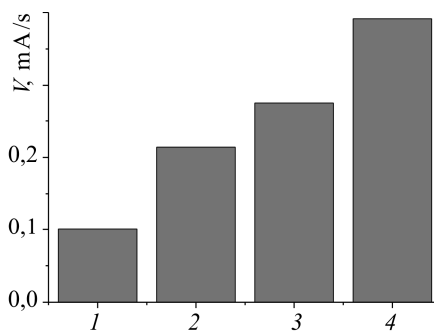


Рис. 5. Fig. 5.

Рис. 5. Швидкість репасивації алюмінієвого сплаву в кислому дощовому розчині за різної концентрації РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,1 г/л; 3 – 0,25 г/л; 4 – 0,5 г/л.

Fig. 5. Repassivation rate of D16T aluminum alloy in acid rain solution with different concentration of RBC: 1 – uninhibited rainy solution; 2 – 0.06 g/l; 3 – 0.1 g/l; 4 – 0.5 g/l.

Впродовж першої секунди після гільютинування залежність поляризаційного струму зразка дроту від часу з високою достовірністю ($R^2 = 0,96 \dots 0,98$) апроксимується лінійною функцією $y = V \cdot x + C$, де V – швидкість репасивації. Встановлено (рис. 5), що додавання біоПАР у корозивне середовище у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві порівняно з

самовільним окисленням у неінгібованому кислому дощі. На основі цих результатів можна припустити, що протикорозійний ефект РБК під час репасивації алюмінієвого сплаву проявляється у збільшенні швидкості відновлення захисної плівки у перший період в межах 1...10 s та зменшенні густини струму поляризації в подальші 50...500 s витримки, коли формування її завершується. Імовірно, що полярні молекули РБК адсорбуються на ювенільній поверхні алюмінієвого сплаву швидше, ніж відбувається її окислення.

На рис. 6 зображено молекулярну формулу (молекулярна вага 504,66 а.м.у.) та оптимізовану геометричну структуру молекули монорамноліпиду $C_{26}H_{48}O_9$, в якій кільце та вуглецеві ланцюги знаходяться в різних площинах. Рамнолід містить у своїй структурі карбонільну, карбоксильну та гідроксильні функціональні групи [22], які найімовірніше визначають його реакційну здатність. Результати квантово-хімічного розрахунку показують, що електронні характеристики молекули монорамноліпиду є важливими параметрами для прогнозування її реакційної здатності на поверхні металу. Розраховане значення дипольного моменту монорамноліпиду (3,63 D) є значно вищим від дипольного моменту молекули води (1,84 D), що свідчить про слабку його розчинність. Отримане негативне значення енергії $E_{\text{НОМО}}$ молекули монорамноліпиду вказує на фізичний механізм адсорбції її на поверхні, а досить високе числове значення $E_{\text{НОМО}}$ (-8,664 eV) – на донорні властивості молекули, тобто свідчить про передачу електронів до акцепторного металічного атома з низькою енергією та незайнятими молекулярними орбіталами та, відповідно, адсорбцію монорамноліпиду на поверхні металу. Тому, імовірно, молекула рамноліпиду буде схильна до адсорбції на анодних ділянках, де є в достатку іонізованих іонів металу, та утворення комплексної сполуки.

З іншого боку, отримане числове значення ширини енергетичної щільності рамноліпиду є значно вищим (7,785 eV) порівняно, наприклад, із відомими інгібіторами, які містять аміногрупи ($\approx 3...4$ eV). Це свідчить про низьку реакційну здатність загалом молекули, що підтверджується розрахунками її параметрів жорсткості (3,89 eV) та м'якості (0,26 eV). Припускаємо, що цьому сприяє просторова будова молекули, функціональні групи якої знаходяться в різних площинах, та гідрофобні вуглецеві ланцюги.

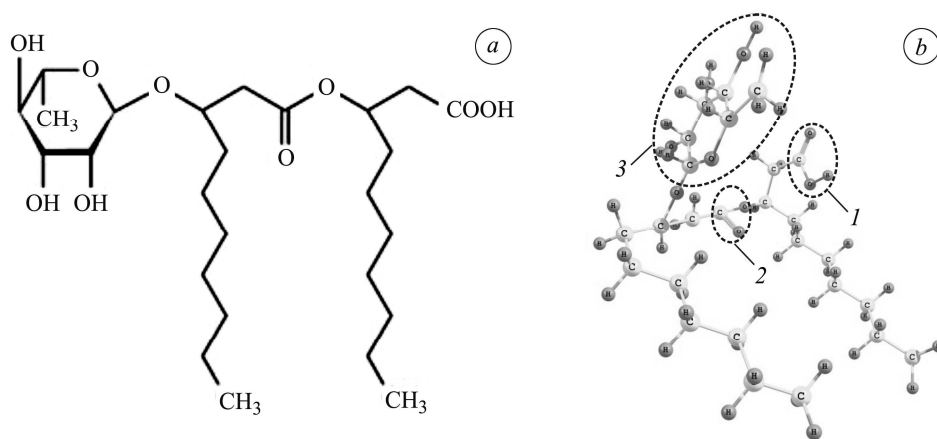
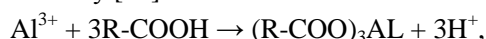


Рис. 6. Молекулярна формула (а) та оптимізована квантово-хімічно геометрична структура монорамноліпиду (b): 1 – карбоксильна група; 2 – карбонільна група; 3 – гідроксильні групи.

Fig. 6. Molecular formula (a) and quantum-chemically optimized geometric structure of monoramnolipid (b): 1 – carboxyl group; 2 – carbonyl group; 3 – hydroxyl group.

Водночас молекула рамноліпиду містить функціональні групи з негативним зарядом на атомах кисню. Загальновідомо, що негативніше заряджені гетероатоми деяких функціональних груп можуть зв'язуватися з поверхневими атомами металу або металічними іонами в середовищі, утворюючи міцний хімічний зв'язок за реакцією типу донор-акцептор. Середні значення міллікенівських зарядів на атомі кисню, розраховані на функціональні групи рамноліпиду, є такими: $-0,5403$ е (карбоксильна група), $-0,4692$ е (карбонільна група) і $-0,5062$ е (гідроксильні групи).

Тобто захист алюмінієвого сплаву РБК забезпечується не тільки утворенням тонкого адсорбційного шару. Карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на локальних анодних ділянках металу [23]:



де R – рамноліпідний залишок.

Цілком ймовірно, що саме ця реакція зумовлює підвищені захисні властивості РБК на механічно активованій поверхні алюмінієвого сплаву.

Отже, монорамноліпід інгібує корозію металу шляхом адсорбції гідрофільними карбоксильними або гідроксильними групами з утворенням міцного зв'язку типу $(\text{R-COO})_3\text{Al}$, тоді як гідрофобні ланцюги CH_3 знаходяться в розчині, створюючи бар'єр для переміщення молекул води, агресивних іонів та кисню до поверхні металу, зменшуючи транспортування частинок під час корозії алюмінію.

У складі РБК, крім рамноліпиду, міститься 18...20 mass.% полісахариду [22], природного поверхнево-активного біокомплексу. Роль полісахариду полягає, очевидно, в здатності адсорбувати і концентрувати молекули рамноліпідів, що сприяє утворенню поверхнево-активних структур [24]. Квантово-хімічними розрахунками показано [24], що тут переважно утворюється енергетично найвигідніший біокомплекс з водневими зв'язками, у якому взаємодіють альгінова кислота і рамноліпідний залишок. Однак не слід виключати, що полісахарид також покращує протикорозійні властивості біокомплексу. Відомо [25], що він здатний інгібувати корозію металів у кислому середовищі.

ВИСНОВКИ

Поверхнево-активний продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамноліпідний біокомплекс) здатний інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування збільшується з ростом концентрації біоПАР. За досягнення критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення вмісту біоПАР у корозивному середовищі не призводить до суттєвого збільшення його захисного протикорозійного ефекту.

Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні алюмінієвого сплаву з утворенням бар'єрної плівки, водночас карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на анодних ділянках сплаву. РБК ефективно протидіє корозії алюмінієвого сплаву за його механічної активації. Додавання в корозивне середовище біоПАР у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві на стадії репасивації порівняно з неінгібованим середовищем. Очевидно, що полярні молекули РБК адсорбуються на ювенільній поверхні алюмінієвого сплаву швидше, ніж відбувається її окислення.

РЕЗЮМЕ. Коррозионно-электрохимическими и квантово-химическими методами исследовали ингибирования коррозии алюминиевого сплава поверхностно-активным продуктом биосинтеза (биоПАР) штамма *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамнолипидный биоккомплекс – РБК). Установлено, что РБК способен эффективно ингибировать коррозию алюминиевого сплава Д16Т в синтетическом кислом дожде. Эффективность ингибирования увеличивается с ростом концентрации биоПАР. При достижении критической концентрации

мицеллообразования дальнейшее повышение количества биоПАР в коррозионной среде не приводит к существенному увеличению его защитного эффекта. Механизм ингибирования коррозии заключается в адсорбции молекул биоПАР на поверхности алюминиевого сплава с формированием барьерной пленки и образовании рамнолипидом с ионами алюминия малорастворимого комплексного соединения на анодных участках. РБК эффективно противодействует коррозии алюминиевого сплава в случае его механической активации. Добавление в коррозионную среду биоПАР в 2–4 раза увеличивает скорость восстановления защитной пленки на алюминиевом сплаве на стадии репассивации по сравнению с неингибированной средой.

SUMMARY. Inhibition of aluminum alloy corrosion by surface-active products obtained by biosynthesis with strain *Pseudomonas* sp PS-17 (rhamnolipid biocomplex – RBC) was studied using electrochemical and quantum-chemical methods. It was established that RBC is able to inhibit effectively the corrosion of Д16Т aluminum alloy in synthetic acid rain. The inhibition efficiency becomes stronger with increasing concentration of the biosurfactant. Increase of RBC amount in corrosion environment with its critical micelle concentration does not provide a significant rise in the protective anti-corrosion effect. The mechanism of corrosion inhibition consists in biosurfactant molecules adsorption on aluminum alloy surface and development of a barrier film. The formation of complex compound between aluminium ions and rhamnolipid on anodic sites of the alloy is also possible. RBC effectively prevents corrosion of aluminum alloy in case of surface mechanical activation. Biosurfactant addition to the corrosion environment increases repassivation rate of the aluminum alloy in 2–4 times compared with the uninhibited environment.

Робота виконана згідно з проектом № 5965 “Створення нових інгібіторів корозії металів для нафтогазової промисловості із застосуванням екологічно безпечних поверхнево-активних речовин” у межах “Програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив” УНТЦ та НАН України.

1. *Ингибиторы коррозии*. Т. 3: Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии / Д. Л. Рахманкулов, В. Н. Зенцов, Н. А. Гафаров, Д. Е. Бугай, А. И. Габитов, Ф. Н. Латыпова. – М.: Изд-во “Интер”, 2005. – 346 с.
2. *Devarayan Kesavan, Mayakrishnan Gopiraman, and Nagarajan Sulochana*. Green inhibitors for corrosion of metals: a review // *Chemical science review and letters*. – 2012. – 1 (1). – P. 1–8.
3. *Raja P. B. and Sethuraman M. G.* Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media // *Materials Letters*. – 2008. – **62**. – P. 113–116.
4. *Чигуринец Е. Э., Воробьева В. И., Бережницкая А. С.* Исследования химического состава спиртового экстракта шрота рапса // *Химия растительного сырья*. – 2014. – № 1. – С. 209–214.
5. *Композиції на основі екстрактів з кори та стружки дуба – інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у воді* / З. В. Слободян, Л. А. Маглатюк, Р. Б. Купович, Я. М. Хабурський // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2014. – **50**, № 5. – С. 58–66.
(*Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water* / Z. V. Slobodyan, L. A. Mahlatyuk, R. B. Kupovych, and Ya. M. Khaburs'kyi // *Materials Science*. – 2015. – **50**, № 5. – P. 687–697.)
6. *Howida A. Fetouh, Tarek M. Abdel-Fattah, and Mohamed S. El-Tantawy*. Novel Plant Extracts as Green Corrosion Inhibitors for 7075-T6 Aluminium Alloy in an Aqueous Medium // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2014. – **9**. – P. 1565–1582.
7. *Assessment of toxicity of biosurfactants produced by Pseudomonas PS-17* / B. Kolwzan, J. Biazik, A. Czarny, E. Zaczynska, E. Karpenko // *Ekotoksykologia w ochronie srodowiska*. – 2008. – № 884. – P. 191–196.
8. *Mulligan C. N.* Environmental applications for biosurfactants // *Environmental Pollution*. – 2005. – **133** (2). – P. 183–198.
9. *Biosurfactants: Production and Applications* / R. S. Reis, G. J. Pacheco, A. G. Pereira, and D. M. G. Freire // *Biodegradation – Life of Science* / Ed. by Rolando Chamy and Francisca Rosenkranz. – Rijeka: InTech., 2013. – P. 31–61.

10. Карпенко С. В., Шульга А. Н., Туровський А. А. Поверхностно-активные соединения культуры *Pseudomonas species PS-17* // Мікробіологічний журн. – 1996. – **58**, № 5. – С. 18–24.
11. Патент України № 71792А. МПК С12 N 1/02, С12 R 1/38. Поверхнево-активний біопрепарат / О. В. Карпенко, Н. В. Мартинюк, О. М. Шульга, Т. Я. Покиньюброда, Р. І. Вільданова, Н. С. Щеглова. – Опубл. 15.12.2004; Бюл. № 12. – 4 с.
12. Aggregation behaviour of a dirhamnolipid biosurfactant secreted by *Pseudomonas aeruginosa* in aqueous media / A. Sánchez, M. Aranda, F. J. Espuny, M. J. Marqués, A. Teruel, J. A. Manresa, and A. Ortiz // *J. of Colloid and Interface Sci.* – 2007. – **307**. – P. 246–253.
13. Anti-corrosion ability of surfactants: a review / Maqsood Ahmad Malik, Mohd Ali Hashim, Firdosa Nabi, Shaeel Ahmed AL-Thabaiti, and Zaheer Khan // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2011. – **6**. – P. 1927–1948.
14. Surface-active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA 6351 / C. Monticelli, G. Brunoro, A. Frignani, and F. Zucchi // *Corr. Sci.* – 1991. – **32**, № 7. – P. 693–705.
15. Похмурський В. І., Карпенко О. В., Зінь І. М., Тимусь М. Б., Веселівська Г. Г. Інгібувальна дія біогенних поверхнево-активних речовин у корозивних середовищах // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – **50**, № 3. – С. 122–127.
(*Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media / V. I. Pokhmurs'kyi, O. V. Karpenko, I. M. Zin', M. B. Tymus', and H. H. Veseliv'ska // Materials Science.* – 2014. – **50**, № 3. – P. 448–453.)
16. Gökhan Gece. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**. – P. 2981–2992.
17. Патент України на корисну модель № 81047. Спосіб експрес-оцінки ефективності інгібіторів корозії за умов механічного руйнування пасивної плівки на поверхні металу / В. І. Похмурський, І. М. Зінь, А. І. Кондир, О. П. Хлопик. – Опубл. 25.06.2013; Бюл. № 12. – 4 с.
18. Neese F. The ORCA program system // *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science.* – 2012. – **2** (1). – P. 73–78.
19. Becke A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // *J. Chem. Phys.* – 1993. – **98** (7) – P. 5648–5563.
20. Klosowska-Chomiczewska I., Medrzycka K., and Karpenko E. Biosurfactants – Biodegradability, toxicity, efficiency in comparison with synthetic surfactants // Proc's of a Polish-Swedish-Ukrainian seminar "Research and application of new technologies in wastewater treatment and municipal solid waste disposal in Ukraine, Sweden and Poland" / Ed's E. Plaza and E. Levlín. – Krakow, 2011. – P. 1–9.
21. Pornsunthorntawe O., Wongpanit P., and Rujiravanit R. Rhamnolipid Biosurfactants: Production and their Potential in Environmental Biotechnology (Chapter 16) // *Advances in Experimental Medicine and Biology.* – 2010. – **672**. – P. 211–221.
22. Коллоидно-химические характеристики продуктов биосинтеза штамма *Pseudomonas sp. PS-17* / О. В. Карпенко, В. А. Волошинец, А. П. Грабаровская, И. В. Семенюк, А. Я. Карпенко // *Вопр. химии и хим. технологии.* – 2012. – № 2. – С. 30–34.
23. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater / Yansheng Yin, Tao Liu, Shougang Chen, Tong Liu, and Sha Cheng // *Applied Surface Science.* – 2008. – **255**. – P. 2978–2984.
24. Квантово-хімічна модель поверхнево-активного комплексу штаму PS-17 / В. І. Похмурський, Р. Є. Пристанський, О. М. Шульга, О. В. Карпенко // *Доп. НАН України. Сер. Б: Геол. хім. біол.* – 1997. – № 9. – С. 151–154.
25. Sitashree Banerjee, Varsha Srivastava, and Singh M. M. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium // *Corr. Sci.* – 2012. – **59**. – P. 35–41.

Одержано 26.05.2015