

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ КСАНТАНОВИМ БІОПОЛІМЕРОМ

В. І. ПОХМУРСЬКИЙ¹, І. М. ЗІНЬ¹, М. Б. ТИМУСЬ¹, С. А. КОРНІЙ¹,
О. В. КАРПЕНКО², О. П. ХЛОПИК¹, Н. І. КОРЕЦЬКА²

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

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

Досліджували корозію вуглецевої сталі в хлоридвмісному корозивному середовищі, інгібованому ксантановою камеддю та її композицією з біогенною поверхнево-активною речовиною. Встановлено, що ксантановий біополімер є ефективним інгібітором корозії сталі завдяки адсорбції й утворення комплексів з іонами заліза. Додавання в корозивне середовище трегалозоліпідних поверхнево-активних речовин синергічно посилює дію ксантанової камеді. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії свідчать про формування захисного бар'єрного шару на сталі в середовищі під впливом інгібіторної композиції. Підвищення корозійної тривкості металу в інгібованому середовищі підтверджуються результатами оптичної мікроскопії.

Ключові слова: корозія, вуглецева сталь, ксантанова камедь, трегалозоліпідні поверхнево-активні речовини, поляризаційні дослідження, електрохімічна імпедансна спектроскопія.

Вступ. Відомо, що одним з найпростіших та найефективніших методів боротьби з корозією металів є інгібуння робочих середовищ. Суттєвою перевагою цього методу є можливість його застосування без зміни відповідних технологічних процесів і апаратурного оформлення на вже існуючих виробництвах [1]. Враховуючи, що низка ефективних інгібіторів корозії, у тому числі хромати, є токсичними для людини, несуть небезпеку для довкілля і їх важко утилізувати [2], то останнім часом інтенсивно шукають екологічно безпечні інгібітори, зокрема на основі водорозчинних природних полімерів [3]. Вони стабільні і нетоксичні та на відміну від простих органічних молекул мають кращі протикорозійні властивості, містять у своїй структурі численні полярні функціональні групи і адсорбуються до поверхні металу сильніше, ніж мономери та олігомери. Біополімери мають дві переваги в інгібунні корозії: єдиний полімерний ланцюг витісняє з поверхні металу більше молекул води і декілька місць адсорбції робить їх десорбцію складнішою [4–7].

Нещодавно показано, що поверхнево-активні речовини (ПАР), які мають здатність впливати на властивості металевих поверхонь, синергічно поліпшують інгібуння деяких природних та синтетичних полімерів [8]. Раніше дослідили корозію сталі в кислому середовищі і встановили, що захисний ефект ксантанової камеді (КК) синергічно посилюється за додавання невеликої кількості синтетичної ПАР, зокрема додецилсульфату натрію [9]. Водночас виявлено, що біогенні трегалозоліпідні поверхнево-активні речовини (ТПАР) є ефективними інгібіторами корозії сталі в нейтральних солевих середовищах [10].

Мета роботи – дослідити ефективність захисної дії ксантанової камеді та її синергічної композиції з біогенною ПАР на вуглецевій сталі в нейтральному хлоридвмісному корозивному середовищі.

Матеріали та методики досліджень. Корозію вуглецевої сталі Ст.3 (ДСТУ 2651:2005) досліджували у корозивному середовищі 0,1% NaCl. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії природний полісахарид – ксантанову камедь. Природний полімер КК є біогенним полісахаридом, одержаний шляхом аеробної ферментації кукурудзи, сої або інших рослинних матеріалів з використанням бактерій *Xanthomonas campestris*. Структура камеді складається з пентасахаридних повторювальних фрагментів, які містять глюкозу, манозу та глюкуронову кислоту в молярному співвідношенні 2,0:2,0:1,0 [11]. Полімер має хімічну формулу $C_{35}H_{49}O_{29}$. Його структурна формула показана на рис. 1 [12]. Основа полімеру аналогічна структурі целюлози. Бічні ланцюги – D-маноза, 1,4-D-глюкуронова кислота і 1,2-D-маноза. Полімер розчинний у холодній і гарячій воді, але потребує інтенсивного перемішування за введення у водне середовище, щоб уникнути агломерації. За певних умов термічна стабільність ксантанової камеді проти гідролізу перевершує багато інших водорозчинних полісахаридів або полімерів в цілому. Вона стабільна у широкому діапазоні значень рН. Оскільки КК є природним полімером, то повністю біологічно розкладається в навколишньому середовищі [13]. Вона проявляє інгібувальну дію стосовно корозії вуглецевої сталі в 15%-му розчині HCl [14]. Однак до сьогодні захисну ефективність природного полімеру КК у нейтральних хлоридвмісних середовищах не досліджували. У корозивний розчин додавали як додатковий інгібувальний компонент біогенні ТПАР, синтезовані у Відділенні фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л. М. Литвиненка НАН України. Із застосуванням тонкошарової хроматографії [15] визначили, що до складу ТПАР, який продукує штам *R. erythropolis* Au-1, входять: трегалозоліпіди (трегалозоміколати, трегалозодиміколати, в невеликих кількостях трегалозоефіри жирних кислот), а також жирні кислоти та спирти. Цей штам синтезує як клітиннозв'язані, так і позаклітинні ТПАР, якісний склад яких є подібний. Штам *R. erythropolis* Au-1 поряд з ТПАР синтезує також і екзополімери-емульгатори, які містять полісахариди, білки та ліпіди. Поверхневий натяг ТПАР визначали методом Дю-Нуї з використанням платинового кільця [16] на тензиметрі KRÜSS K6 (“KRÜSS” GmbH, Germany).

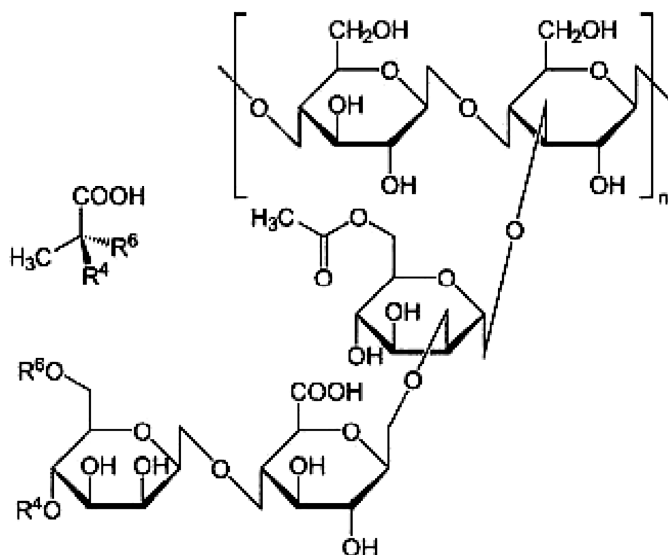


Рис. 1. Структура ксантанової камеді [12].

Fig. 1. Structure of xanthan gum [12].

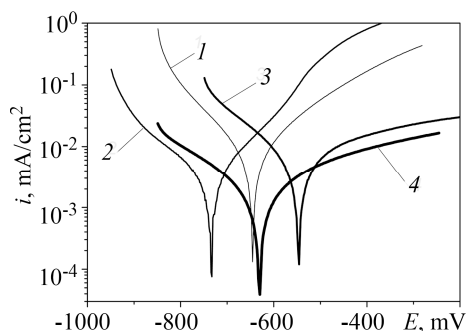
Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі за використання потенціостату Gill AC. Електрод порівняння – хлорид-срібний типу ЭВЛ-1М1, робочий електрод – вуглецева сталь марки Ст.3 з площею робочої поверхні 1 cm^2 , допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 2 mV/s . Струми корозії металу визначали екстраполяцією тафелівських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми АСМ Analysis v4.

Ефективність інгібування корозії сталі досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії за потенціалу відкритого кола у діапазоні частот $10000 \dots 0,01 \text{ Hz}$ на приладі Gill AC. Амплітуда прикладеного сигналу – 10 mV . Площа робочої поверхні зразків – 1 cm^2 . Зразки металу перед зануренням у середовище обробляли шліфувальним папером марки Р320 та знежирювали ацетоном. Прокородовану поверхню сталі після витримки в корозивному середовищі спостерігали на оптичному стереомікроскопі Carl Zeiss Stemi 2000.

Експериментальні результати та їх обговорення. Поляризаційними дослідженнями встановлено (рис. 2), що додавання в корозивне середовище 2 g/l КК забезпечує зниження струму корозії вуглецевої сталі приблизно у 3 рази після 48 h витримки. При цьому цей інгібітор більше впливає на швидкість катодної реакції, про що свідчать менші значення катодних струмів та зниження потенціалу корозії сталі. Водночас інгібітор ТПАР у кількості $0,5 \text{ g/l}$ знижує струм сталі в 1,8 рази, викликаючи посилення анодного контролю корозії. Потенціал корозії сталі при цьому стає позитивнішим. Інгібіторна композиція “КК+ТПАР” має найкращі протикорозійні властивості, знижуючи струм корозії сталі ~ в 6 разів. Тут інгібування корозії сталі відбувається за змішаним механізмом. Порівняння значень струмів корозії сталі за використання для інгібування КК і ТПАР окремо та в одній композиції підтверджує синергізм їхньої захисної дії. Встановлено [9], що відносно невелика концентрація синтетичної ПАР може суттєво посилити адсорбцію КК до поверхні вуглецевої сталі в середовищі 1 M HCl . Методом УФ-спектроскопії виявлено утворення комплексів між КК та іонами Fe^{2+} , вивільненими внаслідок електрохімічної корозії сталі.

Рис. 2. Поляризаційні криві сталі Ст.3 після витримки упродовж 48 h у $0,1\% \text{ NaCl}$: 1 – неінгібований розчин; 2 – 2 g/l КК; 3 – $0,5 \text{ g/l}$ ТПАР; 4 – 2 g/l КК + $0,5 \text{ g/l}$ ТПАР.

Fig. 2. Polarization curves of steel Ст.3 after 48 h exposure in $0.1\% \text{ NaCl}$: 1 – uninhibited solution; 2 – 2 g/l КК; 3 – 0.5 g/l TL; 4 – 2 g/l КК + 0.5 g/l TL.



Вважають [9], що адсорбцію молекул КК в поєднанні з ПАР з корозивного розчину можна розглядати як квазізаміщувальний процес між молекулою інгібітора у водній фазі і молекулою води, адсорбованою на сталевій поверхні. Тоді адсорбція молекул інгібітора супроводжується десорбцією молекул води з поверхні сталі. Ймовірно, композиція КК з супернатантом культуральної рідини через свої функціональні групи утворює комплекси з іонами металу, які на його поверхні займають велику площу і захищають її від корозії. Цей процес супроводжується збільшенням енергетичного бар'єра для корозійної реакції на поверхні сталі [9].

Ступінь захисту сталі від корозії інгібітором КК за результатами поляризаційних досліджень після 48 h витримки в хлоридвмісному нейтральному розчині становить 67%, біосурфактантом ТПАР – 50%, композицією “КК + ТПАР” – 85%.

Методом електрохімічної імпедансної спектроскопії виявили (рис. 3), що залежність модуля імпедансу зразків сталі Ст.3 від частоти прикладеного струму за додавання в корозивний розчин КК та ТПАР (криві 2 і 3) суттєво збільшується. В розчині, інгібованому композицією “камедь + ТПАР”, модуль імпедансу Z найсильніше залежить від частоти струму, що свідчить про найбільшу корозійну тривкість зразків сталі. З огляду на форму імпедансних залежностей, можна говорити про суттєве підвищення захисної дії ксантанової камеді за її сумісного використання в композиції з біогенною ПАР (рис. 3а). У праці [17] для порівняльної оцінки корозійної тривкості металу використовували модуль імпедансу за частоти 0,1 Hz ($Z_{0,1}$). Цей параметр порівняно легко визначають. Однак вважаємо, що різниця $\Delta Z = Z_{0,1} - Z_{1000}$, де модуль імпедансу Z_{1000} за частоти 1000 Hz відповідає опорів корозивного розчину, адекватніше відображає корозійну тривкість сталі в інгібованих камеддю та ТПАР розчинах. ΔZ безпосередньо корелює з поляризаційним опором металу. Встановлено (див. таблицю), що після 48 h експозиції в інгібованому ксантановою камеддю хлоридному розчині ΔZ сталі збільшується в 7,9 разів. За додавання ТПАР цей показник зростає в 12,8 разів, а за присутності в корозивному розчині інгібіторної композиції “камедь + ТПАР” він підвищується найбільше – у 33 рази порівняно з неінгібованим середовищем. Після 120 h витримки захисний ефект інгібіторів залишається все ще високим. Так, ΔZ для сталі в неінгібованому середовищі не перевищує $360 \Omega \cdot \text{cm}^2$, в розчині, інгібованому КК, цей показник становить $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, в середовищі з ТПАР він рівний $3450 \Omega \cdot \text{cm}^2$, а за використання інгібіторної композиції “камедь + ТПАР” близький до $9980 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Інгібіторна композиція збільшує параметр ΔZ для зразків сталі у 27,7 разів порівняно з неінгібованим середовищем (див. таблицю).

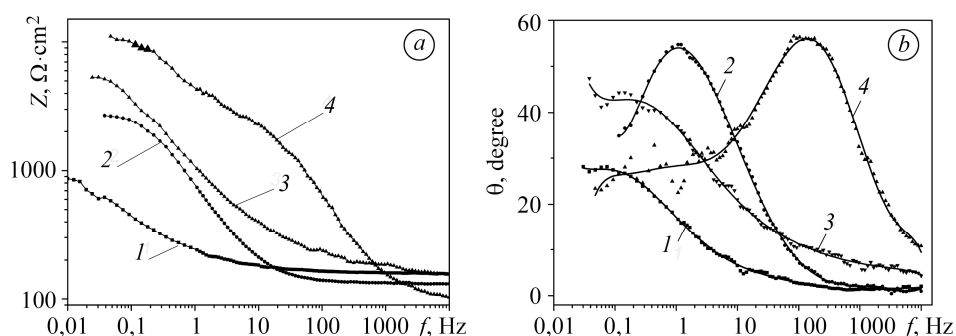


Рис. 3. Залежності модуля імпедансу (а) та фазового кута (б) зразків сталі Ст.3 після 48 h витримки в 0,1% NaCl: 1 – неінгібований розчин; 2 – 2 g/l КК; 3 – 0,5 g/l ТПАР; 4 – 2 g/l КК + 0,5 g/l ТПАР.

Fig. 3. Dependences of impedance module (a) and phase angle (b) of steel Ст.3 samples after 48 h exposure in 0.1% NaCl: 1 – uninhibited solution; 2 – 2 g/l KK; 3 – 0.5 g/l TL; 4 – 2 g/l KK + 0.5 g/l TL.

Значення ΔZ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) для зразків сталі Ст.3 в 0,1% розчині хлориду натрію, інгібованому КК та ТПАР

| Час, h | 0,1% NaCl | 0,1% NaCl + камедь | 0,1% NaCl + ТПАР | 0,1% NaCl + “камедь + ТПАР” |
|--------|-----------|--------------------|------------------|-----------------------------|
| 48 | 300 | 2370 | 3850 | 9900 |
| 120 | 360 | 2150 | 3450 | 9980 |

Максимум частотної залежності фазового кута сталі в розчині, інгібованому композицією “камедь + ТПАР”, зміщується в сторону середніх частот (до 10 Hz),

водночас в інших середовищах він знаходиться в діапазоні 0,1...0,2 Hz (рис. 3b). Максимум фазового кута сталі в корозивному середовищі з композицією інгібіторів досягає 75°, що у 1,5 рази більше порівняно з використанням кожного з компонентів (камеді та ТПАР) окремо. Пояснюють [18] збільшення максимуму частотної залежності фазового кута сталі та його зміщення в сторону вищих частот прикладеного струму формуванням на поверхні металу в інгібованому корозивному розчині адсорбованої плівки з хорошими бар'єрними властивостями. З огляду на значення ΔZ та фазового кута θ можна говорити про синергізм захисної дії камеді та ТПАР.

Поверхня зразків сталі Ст.3 після 5 days витримки в 0,1% розчині NaCl, інгібованому композицією КК + ТПАР, залишається непрокородованою і вільною від продуктів корозії. Водночас зразок металу в контрольному середовищі піддається загальній корозії. При цьому на всій площі зразка є сліди електрохімічної корозії та залишки іржі (рис. 4), яка імовірно складається з FeO(OH), а також з гідроксидів заліза Fe(OH)₂ і Fe(OH)₃ [19].

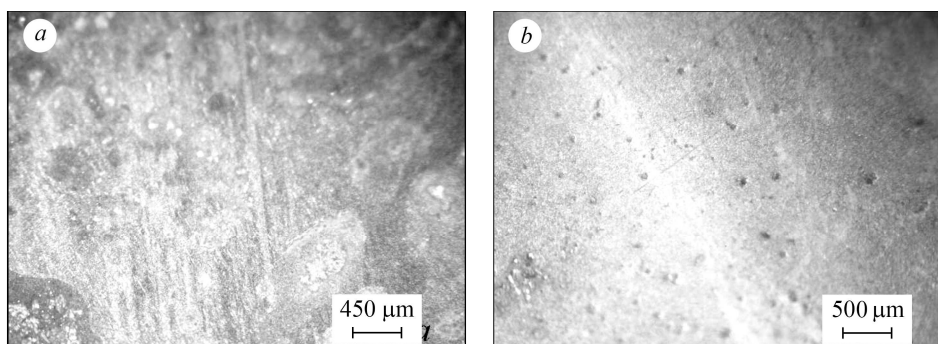


Рис. 4. Мікрофотографія поверхні зразків сталі Ст.3 після 120 h експозиції в 0,1% NaCl (a) та 0,1% NaCl, інгібованому композицією КК + ТПАР (b).

Fig. 4. Microphotographs of steel Ст.3 surface after 120 h exposure in 0.1% NaCl (a) and 0.1% NaCl, inhibited by the composition of КК + TL (b).

ВИСНОВКИ

Встановлено, що природний полімер (ксантанова камедь) є ефективним інгібітором корозії вуглецевої сталі в хлоридвмісному розчині завдяки адсорбції й утворенню комплексів з іонами заліза. Додавання в корозивне середовище трегалозоліпдних поверхнево-активних речовин синергічно посилює інгібування корозії КК. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії свідчать про формування захисного бар'єрного шару на сталі в середовищі під впливом інгібіторної композиції "КК + ТПАР". Підвищення корозійної тривкості металу в інгібованому середовищі підтверджено результатами оптичної мікроскопії.

РЕЗЮМЕ. Исследовали коррозию углеродистой стали в хлоридсодержащей коррозионной среде, ингибированной ксантановой камедью и ее композицией с биогенным поверхностно-активным веществом. Установлено, что ксантановый биополимер является эффективным ингибитором коррозии стали благодаря адсорбции и образованию комплексов с ионами железа. Добавление в коррозионную среду трегалозолипидных поверхностно-активных веществ синергически усиливает действие ксантановой камеди. Результаты электрохимической импедансной спектроскопии свидетельствуют о формировании защитного барьерного слоя на стали в среде под влиянием ингибиторной композиции. Повышение коррозионной стойкости металла в ингибированной среде подтверждается результатами оптической микроскопии.

Ключевые слова: коррозия, углеродистая сталь, ксантановая камедь, трегалозолипидные поверхностно-активные вещества, поляризационные исследования, электрохимическая импедансная спектроскопия.

SUMMARY. Corrosion of carbon steel in the corrosive environment inhibited by xanthan gum and its composition with trehalose lipid biogenic surfactants was investigated. It has been established that xanthanic biopolymer is an effective inhibitor of steel corrosion due to adsorption and formation of complexes with iron ions. The addition of trehalose lipid surfactants into the corrosive environment synergistically enhances the effect of xanthan gum. The results of electrochemical impedance spectroscopy indicate the formation of a protective barrier layer on the steel in the corrosion environment due to the effect of the inhibitory composition. An increase in steel corrosion resistance in inhibited solution is confirmed by optical microscopy results.

Keywords: *corrosion, carbon steel, xanthan gum, trehalose lipid surfactants, polarization development, electrochemical impedance spectroscopy.*

1. Брегман Дж. И. Ингибиторы коррозии. – Л.: Химия, 1966. – 156 с.
2. Chromate replacement: what does the future hold? / O. Gharbi, S. Thomas, C. Smith, and N. Birbilis // *Materials Degradation*. – 2018. – **2**, № 12 (2018).
3. Ali Fathima Sabirneeza A., Geethanjali R. and Subhashini S. Polymeric corrosion inhibitors for iron and its alloys: A review // *Chem. Eng. Communications*. – 2015. – **202**. – P. 232–244.
4. Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach / M. Bello, N. Ochoa, V. Balsamo, F. Lypez-Carrasquero, S. Coll, and A. Monsalve // *Carbohydrate Polymers*. – 2010. – **82**. – P. 561–568.
5. Ashassi-Sorkhabi H. and Ghalebsaz-Jeddi N. Inhibition effect of polyethylene glycol on the corrosion of carbon steel in sulphuric acid // *Mat. Chem. and Phys.* – 2005. – **92**. – P.480–486.
6. Mobin M., Khan M. A., and Parveen M. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using starch and surfactants additives // *J. of Appl. Polymer Sci.* – 2011. – **121**. – P. 1558–1565.
7. Inhibition of mild steel corrosion in acidic medium using synthetic and naturally occurring polymers and synergistic halide additives / S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe, and E. E. Ebenso // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**. – P. 1998–2006.
8. Mobin M. and Khan M. A. Investigation on the adsorption and corrosion inhibition behavior of gum acacia and synergistic surfactants additives on mild steel in 0.1 M H₂SO₄ // *J. of Dispersion Sci. and Techn.* – 2013. – **34**. – P. 1496–1506.
9. Mobin M. and Rizvi M. Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1 M HCl // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – **136**. – P. 384–393.
10. Інгибування корозії вуглецевої сталі трегалозоліпідними поверхнево-активними речовинами / I. М. Зінь, О. В. Карпенко, Т. Я. Покиньюброда, Н. І. Корецька, М. Б. Тимусь, Л. Квятковський, С. А. Корній // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2018. – **54**, № 4. – С. 31–38.
11. Cao J., Kang X., and Bate B. Microscopic and physicochemical studies of polymer-modified kaolinite suspensions // *Colloids and Surf.* – 2018. – **A 554**. – P. 16–26.
12. Xanthan gum: Production, recovery and properties / F. Garcia-Ochoa, V. E. Santos, J. A. Casas, and E. Gomez // *Biotechn. Adv.* – 2000. – **18**. – P. 549–579.
13. Palaniraj A. and Jayaraman V. Production, recovery and applications of xanthan gum by *Xanthomonas campestris* // *J. of Food Eng.* – 2011. – **106**. – P. 1–12.
14. Biswas A., Pal S, and Udayabhanu G. Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl // *Appl. Surf. Sci.* – 2015. – **353**. – P. 173–183.
15. Susumu Ando and Megumi Saito. Chromatography lipid, biomedical research and chemical diagnostic. – Amsterdam: Elsevier, 1987. – P. 266–310.
16. Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Файнгольд С. И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
17. Monitoring the degradation of a high solids epoxy coating by means of EIS and EN / J. M. Sanchez-Amaya, R. M. Osuna, M. Bethencourt, and F. J. Botana // *Progress in Organic Coatings*. – 2007. – **60**. – P. 248–254.
18. Imidazoline derivatives based on coffee oil as CO₂ corrosion inhibitor / J. Porcayo-Calderon, L. M. Martinez de la Escalera, J. Canto, and M. Casales-Diaz // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2015. – **10**. – P. 3160–3176.
19. Семенова И. В., Флорианович Г. М., Хорошилов А. В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И. В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.

Одержано 12.02.2019