

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ У ВОДНО-ЕТИЛЕНГЛІКОЛЕВОМУ РОЗЧИНІ РАМНОЛІПІДНИМ БІОКОМПЛЕКСОМ

І. М. ЗІНЬ¹, В. І. ПОХМУРСЬКИЙ¹, О. П. ХЛОПІК¹, О. В. КАРПЕНКО²,
Т. Я. ПОКИНЬБРОДА², С. А. КОРНІЙ¹, М. Б. ТИМУСЬ¹

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

Досліджено ефективність інгибування корозії алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколовому розчині екологічно безпечним рамноліпідним біокомплексом (РБК) – продуктом біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp. PS-17. Встановлено, що біогенний інгібітор у водно-етиленгліколовому розчині зменшує швидкість як анодної, так і катодної реакцій та підвищує опір переносу заряду зразка алюмінієвого сплаву в 2,6 рази, що вказує на можливість утворення на металі тривкої захисної плівки внаслідок адсорбції молекул інгібітора та утворення комплексних сполук з катіонами алюмінію. Показано, що РБК є ефективним інгібітором корозії на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву, про що свідчить збільшення швидкості його репасивації.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, водно-етиленгліколовий розчин, рамноліпідний біокомплекс, струм поляризації, опір переносу заряду.

Вступ. У системах рідинного охолодження двигунів внутрішнього згорання, радіоелектронної апаратури, промислових теплообмінників та інших установок застосовують низькозамерзаючі охолоджувальні рідини – антифризи, які є сумішшю двохатомного спирту етиленгліколю з водою [1]. Етиленгліколові антифризи мають підвищену корозійну агресивність стосовно металів рідинних систем охолодження, тому до їх складу необхідно додавати інгібітори корозії [2, 3]. Слід також враховувати можливу кавітацію, яка порушує суцільність захисної плівки на металі та інтенсифікує його корозію [2, 4]. Відомими інгібіторами корозії для охолоджувальних рідин є хромати, силікати, борати, фосфати, нітрати, тріазоли та їх композиції [5, 6].

Шестивалентний хром використовують в охолоджувальних рідинах завдяки його високій розчинності у воді, здатності до пасивації поверхні металу, а також низькій вартості і простоті застосування [7, 8]. Хромати є надзвичайно токсичними сполуками, тому їх утилізація проблематична. Силікати під час експлуатації покривають внутрішню поверхню системи охолодження силікатним шаром, що погіршує теплообмін і знижує ефективність охолодження двигуна. Використання боратів у рецептурах антифризів для захисту чорних металів провокує корозію алюмінію та його сплавів. Рідини, які містять фосфати, можуть утворювати нерозчинний осад, який, нагромаджуючись у системі охолодження, перешкоджає циркуляції рідини. Синтетичні інгібітори на основі тріазолів є забруднювачами навколишнього середовища.

Альтернативою неорганічним інгібіторам корозії можуть слугувати т.зв. зелені інгібітори, отримані з рослинної сировини або відходів її переробки. Нетоксичність та біодеградабельність є їх головними перевагами. Біогенні поверхнево-

активні речовини (біоПАР), одержані шляхом мікробного синтезу з використанням дешевих субстратів, є екологічно безпечними та економічно вигідними. За своїми основними характеристиками вони не поступаються синтетичним поверхнево-активним речовинам (ПАР). Серед них відомий рамноліпідний біокомплекс (РБК) – продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp. PS-17, суміш моно- і дирамноліпідів з полісахаридом альгінатної природи [9]. За властивостями він належить до ПАР змішаного типу – аніонно-неіоногенних [10], екологічно безпечний [11], розчинний у воді та етиленгліколі.

Мета роботи – дослідити протикорозійну ефективність рамноліпідного біокомплексу для алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколевому розчині.

Методика досліджень. Для приготування водно-етиленгліколевого розчину використовували етиленгліколь, дистильовану воду та РБК, який синтезований у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка. Співвідношення між етиленгліколем та водою у досліджуваній рідині становило 1/1. РБК додавали до охолоджувальної рідини в кількості 0,5 г/л діючої речовини.

Поляризаційні залежності зразків алюмінієвого сплаву Д16Т в інгібованій охолоджувальній рідині знімали за допомогою потенціостата Auto Tafel (АСМ Instruments), з'єднаного з комп'ютером. Швидкість розгортки потенціалу становила 1 мВ/с. Вимірювали за триелектродною схемою: робочий електрод – сплав Д16Т, електрод порівняння – хлоридсрібний насичений, допоміжний – платиновий. Досліджували корозію цього ж сплаву методом електрохімічної імпедансної спектроскопії за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот 10000...0,01 Hz на приладі Gill AC (АСМ Instruments). Амплітуда прикладеного сигналу 10 мВ, площа робочої поверхні зразка 1 см². Поверхню зразків металу перед зануренням у середовище обробляли шліфувальним папером марки Р320 та знежирювали ацетоном. Досліджували ефективність інгібіторів корозії на стадії репасивації алюмінієвого сплаву на спеціальному пристрої, згідно з методикою [12]. Застосовували зразки у вигляді дроту Ø 2 mm. Для теоретичного наближення експериментальних залежностей використовували програмний пакет Origin.

Результати досліджень. Наведені (рис. 1) поляризаційні криві сплаву Д16Т після 24 h експозиції у водному розчині етиленгліколю та з додаванням РБК за концентрації діючої речовини 0,5 г/л. В неінгібованому корозивному розчині (крива 1) корозійний процес контролюється переважно за катодним механізмом та за полегшеного протікання анодної реакції. Натомість в інгібованому середовищі спостерігали змішаний механізм контролю корозії. Додавання в розчин РБК змістило потенціал корозії на 100 мВ у від'ємний бік (-500 мВ) порівняно з контрольним розчином (-400 мВ) та зменшило струм корозії сплаву ~ у 2 рази (крива 2).

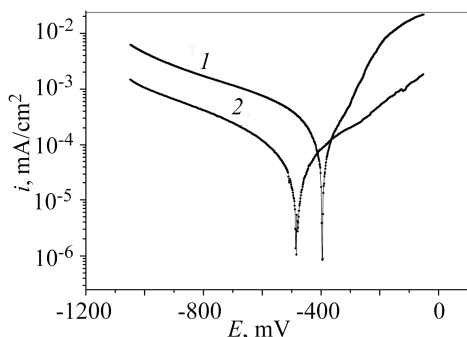


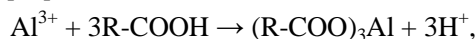
Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після 24 h експозиції у водному розчині етиленгліколю:
1 – неінгібованому;
2 – з додаванням 0,5 г/л РБК.

Fig. 1. Polarization curves of D16T aluminum alloy after 24 h exposure to aqueous ethylene glycol solution:
1 – uninhibited; 2 – with + 0.5 g/l of rhamnolipid biocomplex (RBC).

Судячи з отриманих результатів, зменшення швидкості іонізації металу можна пояснити взаємодією органічних складників РБК з йонами алюмінію, в ре-

зультаті чого утворюється товстіший (або щільніший) шар комплексних сполук. Завдяки утворенню такого шару зменшуються швидкості протікання як анодної, так і катодної реакцій.

Про можливість утворення комплексних сполук згадували раніше [13, 14], де розглядали взаємодію карбоксильних груп рамноліпиду з йонами алюмінію, з утворенням малорозчинних комплексних сполук на локальних анодних ділянках металу за формулою [15]



де R – рамноліпідний залишок.

Результати дослідження корозії сплаву Д16Т методом електрохімічної імпедансної спектроскопії подані на рис. 2. Імпедансні спектри у вигляді діаграми Бодє свідчать про суттєво меншу корозійну тривкість сплаву в неінгібованому водному розчині етиленгліколю. При цьому значення модуля імпедансу ($|Z|$) зразка сплаву за частоти 0,1 Hz становило $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Після додавання в розчин РБК модуль імпедансу алюмінієвого сплаву зріс ~ у 2 рази (до $2,2 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) внаслідок утворення на його поверхні бар'єрного шару молекулами органічного інгібітора. Водночас спостерігали суттєвий вплив біоінгібітора на провідність корозивного розчину. Опір середовища (значення модуля імпедансу за частоти 1000 Hz) за присутності в ньому РБК суттєво зменшився.

Максимум фазового кута в інгібованому РБК розчині (рис. 2b, крива 2) за вищих частот зміщений вправо на протигагу його поведінці в контрольному корозивному середовищі, що характерно для алюмінієвих сплавів із поверхневими бар'єрними шарами. Імпедансні дослідження добре узгоджуються з результатами потенціодинамічної поляризації.

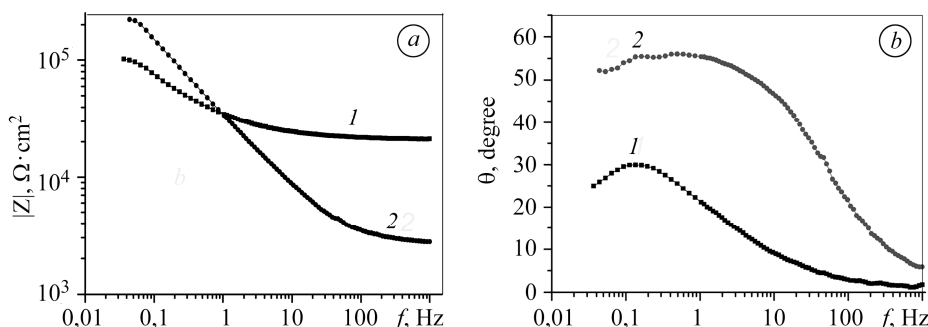


Рис. 2. Імпедансні діаграми Бодє (a) та залежності фазового кута (b) сплаву Д16Т після 24 h експозиції у водному розчині етиленгліколю: 1 – неінгібованому; 2 – з додаванням 0,5 g/l РБК.

Fig. 2. EIS bode diagrams of impedance magnitude (a) and phase angle (b) for D16T aluminum alloy in aqueous-ethylene glycol solution after 24 h exposure to aqueous ethylene glycol solution: 1 – uninhibited; 2 – with + 0.5 g/l of RBC.

Імпедансні спектри сплаву Д16Т, одержані у контрольному та інгібованому розчинах, моделювали з використанням еквівалентного електричного кола, т. зв. кола Рендлса (рис. 3), яке містить: R_s – опір електроліту; R_{ct} – опір переносу заряду, який пропорційний корозійній тривкості поверхні; Q – елемент сталої фази, який заміняє ємність. Подання ємності подвійного електричного шару на металі за допомогою елемента Q в моделі еквівалентного кола дає змогу розраховувати параметри імпедансних залежностей з мінімальною похибкою. Відхилення імпедансу системи метал–середовище від суто ємнісної поведінки можна пояснити впливом гетерогенності поверхні зразка. Шорстка та порувата поверхня алюмінієвого сплаву розвинулася внаслідок локальної корозії та формування захисної плівки.

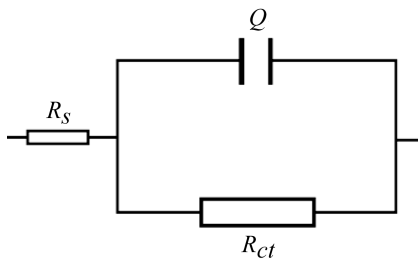


Рис. 3. Еквівалентне електричне коло, яке моделює корозію алюмінієвого сплаву.

Fig. 3. Equivalent electrical circuit that models aluminium alloy corrosion.

З використанням комп'ютерної програми EIS Spectrum Analyser встановлено, що РБК у водно-етиленгліколевому розчині підвищує опір переносу заряду R_{ct} зразка алюмінієвого сплаву в 2,6 рази.

Паралельно з визначенням густини струму корозії за результатами потенціодинамічної поляризації зразка алюмінієвого сплаву досліджували ефективність біогенного інгібітора корозії на свіжоутвореній поверхні металу та його вплив на швидкість відновлення пасивної плівки (репасацію). Така ситуація існує за умов трибокорозії.

Як бачимо (рис. 4), густина струму поляризації алюмінієвого сплаву в неінгібованому водному розчині етиленгліколю (крива 1) впродовж першої хвилини після механічної активації поверхні металу зменшувалась на порядок внаслідок відновлення на його поверхні оксидної плівки, проте залишалась досить високою – на рівні $1,7 \cdot 10^{-2}$ mA/cm². Впродовж 500 s після активації вона досягнула значень $1,3 \cdot 10^{-3}$ mA/cm². Густина струму поляризації сплаву протягом 500 s після активації його поверхні в розчині, інгібованому РБК (крива 2), зменшилася ~ у 10 разів (порівняно з неінгібованим середовищем) та становила $1,6 \cdot 10^{-4}$ mA/cm².

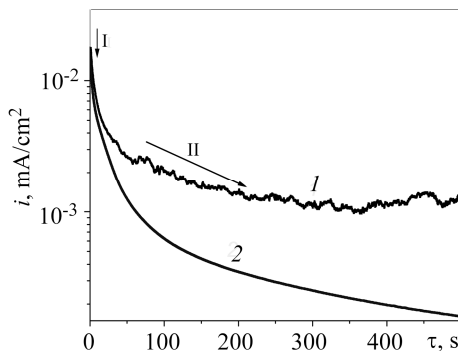


Fig. 4. Time dependences of the polarization current density at free corrosion potential for Д16Т alloy sample after activation in uninhibited aqueous ethylene glycol solution (1) and with 0.5 g/l of RBC (2): I – activation; II – repassivation.

Рис. 4. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка сплаву Д16Т після активування у водному розчині етиленгліколю (1) та у цьому ж середовищі з додаванням 0,5 г/л РБК (2): I – активація; II – репасація.

Для теоретичного наближення кінетичних залежностей репасації алюмінієвого сплаву, за аналогією [16], використали подвійну експоненціальну функцію

$$i = i_1 \cdot \exp(-\tau/t_1) + i_2 \cdot \exp(-\tau/t_2) + i_3,$$

де τ – час; t_1 і t_2 – параметри репасації першої і другої ділянок експоненціальної залежності; i_1 і i_2 – максимальна густина струму складових експоненціальної залежності; i_3 – густина струму, яка відповідає струму корозії металу за статичних умов.

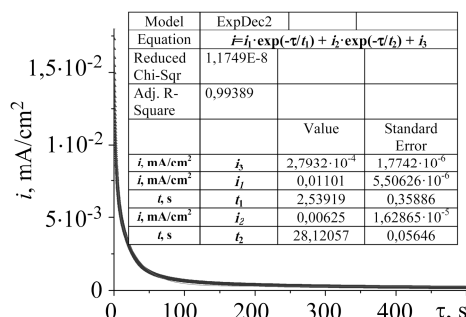
Перша складова подвійної експоненціальної залежності характеризує поступове відновлення оксидного шару на всій площі зразка, друга – пов'язана з потовщенням оксидної плівки та ущільненням її дефектів. Приклад теоретичного наближення поляризаційної залежності 2 (рис. 4) показано на рис. 5.

Значення параметра репасації t_1 у середовищі з інгібітором у 2 рази менше, ніж у неінгібованому (див. таблицю), що вказує на швидше відновлення

захисної поверхневої плівки на металі. Також отримані результати параметра t_2 свідчать, що за присутності РБК у водно-етиленгліколевому розчині інтенсивніше наростає бар'єрний шар та зменшується його поруватість, що перешкоджає безпосередньому контакту металу з агресивним середовищем.

Рис. 5. Теоретичне наближення залежності струму поляризації від часу (рис. 4, крива 2) за експоненціальним законом.

Fig. 5. Theoretical approximation of the polarization current dependence on time (Fig. 4, curve 2) according to the exponential law.



Параметри репасивації t_1 і t_2 зразка алюмінієвого сплаву після його механічної активації, отримані через експоненціальну залежність

Параметр репасивації, s	Корозивне середовище	
	Водний розчин етиленгліколю	Водний розчин етиленгліколю + 0,5 g/l РБК
t_1	4,06	2,54
t_2	58,49	28,12

ВИСНОВКИ

Екологічно безпечний рамноліпідний біокомплекс інгібує корозію алюмінієвого сплаву у водно-етиленгліколевому розчині. При цьому спостерігали змішаний контроль корозії сплаву зі збільшенням ~ у 2,6 рази опору переносу заряду металу. Форма частотної залежності фазового кута сплаву в інгібованому середовищі вказує на можливість утворення на металі тривкої захисної плівки внаслідок адсорбції молекул інгібітора та утворення комплексних сполук з катіонами алюмінію. Біогенний інгібітор проявляє також захисну дію в умовах механічного пошкодження оксидної плівки на алюмінієвому сплаві у водно-етиленгліколевому розчині, про що свідчить суттєве зменшення густини струму поляризації металу та збільшення швидкості його репасивації.

РЕЗЮМЕ. Исследована эффективность ингибирования коррозии алюминиевого сплава в водно-этиленгликолевом растворе экологически безопасным рамнолипидным биокomплексом (РБК) – продуктом биосинтеза штамма *Pseudomonas* sp. PS-17. Установлено, что биогенный ингибитор в водно-этиленгликолевом растворе уменьшает скорость как анодной, так и катодной реакций и повышает сопротивление переноса заряда образца алюминиевого сплава в 2,6 раза, что указывает на возможность образования на металле защитной пленки вследствие адсорбции молекул ингибитора и образования комплексных соединений с катионами алюминия. Показано, что РБК является эффективным ингибитором коррозии на свежесформированной поверхности алюминиевого сплава, о чем свидетельствует увеличение скорости репасивации металла.

Ключевые слова: *алюминиевый сплав, водно-этиленгликолевый раствор, рамнолипидный биокomплекс, ток поляризации, сопротивление переноса заряда.*

SUMMARY. The efficiency of corrosion inhibition of aluminum alloy in aqueous ethylene glycol solution by environment friendly ramnolipid biocomplex (RBC) which is a product of biosynthesis of strain *Pseudomonas* sp. PS-17 is investigated. It is established that the biogenic inhibitor in aqueous ethylene glycol solution reduces the rate of both anode and cathode reactions and increases the charge transfer resistance of the aluminum alloy sample in 2.6 times, thus

indicating the development of the adsorption film. The formation of a complex compound between aluminium ions and rhamnolipid on the alloy anodic sites might be also possible. It is shown that RBC is an effective corrosion inhibitor in the solution on freshly formed surface of the aluminum alloy, as evidenced by a repassation rate increase.

Keywords: *aluminium alloy, aqueous ethylene glycol solution, rhamnolipid biocomplex, polarization current, charge transfer resistance.*

1. Кириленко Н. Б. Автомобильные эксплуатационные материалы. – М.: Академия, 2012. – 208 с.
2. Иванченко Н. Н., Скуридин А. А., Никитин М. Д. Кавитационные разрушения в дизелях. – Л.: Машиностроение, 1970. – 152 с.
3. Dempster N. S. Corrosion of aluminium alloy in glycol-water cooling systems // *Corrosion*. – 1959. – **15**, № 8. – P. 13–16.
4. Похмурський А. Ю., Русин Б. П., Обух Ю. В. Оцінювання впливу пітінгоподібних дефектів на міцність тонколистового сплаву Д16Т // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2012. – **48**, № 1. – С. 95–99.
(Pokhmurs'kyi A. Yu., Rusyn B. P., and Obukh Yu. V. Evaluation of the influence of pit-like defects on the strength of D16T sheet alloy // *Materials Science*. – 2012. – **48**, № 1. – P. 101–105.)
5. Weber J. Inhibition of the corrosion of industrial cooling systems // Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors. *Br. Corros. J.* – 1979. – **14**, № 2. – P. 69–77.
6. Патент РФ N2302479. МПК C23F 11/10, C09K 5/20. Ингибитор коррозии для низкозамерзающих охлаждающих жидкостей / В. Н. Есенин, Л. И. Денисович, А. А. Степанов. – Опубл. 10.07.2007; Бюл. № 19.
7. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
8. Rowe L.C. Application of Inhibitors in Automobiles and Their Environment // *Corrosion Inhibitors*. – Houston: NACE, 1973. – P. 173–187.
9. Оптимальные методы выделения биогенных поверхностно-активных рамнолипидов / Е. В. Карпенко, Т. Я. Покинъброда, Р. Г. Макитра, Е. Я. Пальчикова // *Журн. общей химии*. – 2009. – **12**. – С. 2011–2014.
10. Коллоидно-химические характеристики продуктов биосинтеза штамма *Pseudomonas* sp. PS-17/ Е. В. Карпенко, В. А. Волошинец, А. Ф. Грабаровская, И. В. Семенюк, О. Я. Карпенко // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2012. – № 2. – С. 34–39.
11. Хоп'як Н. А., Карпенко О. В., Вільданова Р. І. Токсиколого-гігієнічна і екологічна оцінка поверхнево-активного біопрепарату "Поліком" // *Гігієна населених місць*. – 2012. – № 60. – С. 167–172.
12. Патент України № 81047. МПК G01N 17/00, C23F 11/00. 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.
13. Corrosion inhibition of aluminium alloy by rhamnolipid biosurfactant derived from *Pseudomonas* sp. PS-17 / I. M. Zin, V. I. Pokhmurskii, S. A. Korniy, O. V. Karpenko, S. B. Lyon, O. P. Khloryk, M. V. Tymus // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2018. – **65**, № 6. – P. 517–527.
14. Квантово-хімічний розрахунок електронної структури інгібувальних комплексів рамноліпиду з металами / С. А. Корній, В. І. Похмурський, В. І. Копилець, І. М. Зінь, Н. Р. Червінська // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2016. – **52**, № 5. – С. 7–18.
(Quantum-chemical analysis of the electronic structures of inhibiting complexes of rhamnolipid with metals / S. A. Kornii, V. I. Pokhmurs'kyi, V. I. Kopylets', I. M. Zin', N. R. Chervins'ka // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 5. – P. 609–619.)
15. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater / Yansheng Yin, Tao Liu, Shougang Chen, Tong Liu, Sha Cheng // *Applied Surface Science*. – 2008. – **255**. – P. 2978–2984.
16. *Jorge Riuerto Sin*. Investigation of the corrosion and tribocorrosion behaviour of metallic biomaterials // PhD Thesis – Luleå University of Technology, 2015. – 196 p.

Одержано 21.01.2019