

УДК 620.197.3

ВПЛИВ СУПЕРНАТАНТУ КУЛЬТУРАЛЬНОЇ РІДИНИ ТРЕГАЛОЗОЛІПІДУ НА КОРОЗИЮ СТАЛІ 20 ТА АЛЮМІНІЮ В ХЛОРИДНИХ РОЗЧИНАХ

З. В. СЛОБОДЯН¹, Л. А. МАГЛАТЮК¹, Р. Б. КУПОВИЧ¹,
Н. І. КОРЕЦЬКА², Я. І. ЗІНЬ¹

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, Львів

Показано, що супернатант культуральної рідини трегалозоліпиду (СКРТ) – продукту життєдіяльності бактерій *R.erythropolis Au-1*, діє протикорозійно на сталь 20 та алюміній у середовищі 0,1% NaCl і модельному розчині пластової води. В діапазоні температур 25...50°C СКРТ знижує швидкість корозії сталі 20 у 6,2–4,3 рази, а алюмінію у 2–3,8 рази у 0,1% NaCl та у 2,9–1,5 рази і у 3,1–3,2 рази у модельному розчині відповідно для сталі 20 та алюмінію. Встановлено, що інгібіторні властивості СКРТ зумовлені його гальмівною дією на обидві електродні реакції внаслідок адсорбції на поверхні металу.

Ключові слова: супернатант культуральної рідини трегалозоліпиду, швидкість корозії, коефіцієнт гальмування корозії, потенціал та струм корозії, константи Тафеля.

Вступ. Останнім часом увага науковців у галузі протикорозійного захисту зосереджена на пошуку та дослідженні екологічних засобів збільшення залишкового ресурсу обладнання, зокрема, на створенні т.зв. “зелених” інгібіторів корозії. Першочергово це стосується захисту від корозії водооборотних систем, зниження корозивної агресивності пластових вод у низькодебітних свердловинах тощо. Актуальність такого підходу зумовлена, насамперед, катастрофічною нестачею запасів не лише прісних, а й слабомінералізованих вод [1].

Розробляють зелені інгібітори корозії за кількома напрямками: створення синергічних композицій на базі екстрактів рослинної сировини [2–4], на основі продуктів життєдіяльності мікробних організмів [5–7], шляхом синтезу органічних речовин – аналогів природних матеріалів [8]. Найекономнішим методом є отримання інгібіторів з відходів переробки рослинної сировини, особливо в густозаліснених регіонах. Однак досвід роботи з такими реагентами свідчить про їх вищу ефективність у кислих середовищах та необхідність пошуку екологічно чистих синергістів для підвищення їх захисної здатності в нейтральних середовищах [9, 10].

Мікробним синтезом еко-інгібіторів можна створювати високоефективні продукти, однак при цьому потрібно враховувати зниження їх протикорозійних властивостей внаслідок можливого старіння. Через ймовірність цього під час зберігання продукту необхідні відповідні консерванти та синергічні добавки, знову ж таки позбавлені шкідливого впливу на довкілля.

Спеціальний синтез природних аналогів, наприклад, танінів, глюкозидів тощо є економічно менш вигідним, хоча дає можливість працювати з чистішими речовинами, що полегшує встановлення механізмів захисної дії таких інгібіторів.

Багаторічні напрацювання в спільних з Відділенням фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка проєктах дали змогу виділити перспективні групи біоінгібіторів, отриманих шляхом мікробного синтезу: рамноліпідів, трегалозоліпідів тощо, а також створити певні синергічні композиції на їх основі з достатньо яскраво вираженим інгібувальним ефектом стосовно алюмінію та його сплавів у нейтральних середовищах [11]. Мета роботи – встановити протикорозійні властивості представника цього класу сполук – супернатанту культуральної рідини трегалозоліпиду – продукту життєдіяльності бактерій *R.erythropolis Au-1* (СКРТ) для сталі 20 та алюмінію в хлоридних розчинах.

Матеріали та методика. Корозійні випробування здійснені гравіметричним методом на сталі 20 у стані постачання (дискові зразки діаметром 20 mm) та алюмінії Д16 (прямокутні зразки 20×30 mm) за температур 25, 40 та 50°C. Середовищем слугували 0,1% розчин NaCl та модельний розчин пластової води складу (g/l): NaCl – 163, CaCl₂ – 34, MgCl₂ – 17, Na₂SO₄·10H₂O – 0,32. Інгібітор СКРТ – продукт життєдіяльності штаму *R.erythropolis Au-1* [12] – вводили в корозивне середовище за оптимальної концентрації 0,25 g/l [11].

Швидкість корозії та захисні ефекти інгібітора розраховували за відомими формулами [13]. Електрохімічні дослідження здійснювали потенціостатом ІРС-Pro в потенціодинамічному режимі з розгорткою потенціалу 1 mV/s на зразках площею 1 cm² з ізольованою боковою поверхнею. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний. Струми корозії та константи Тафеля визначали графоаналітичним методом [14]. Зміщення адсорбційного потенціалу $\Delta\Psi_1$ розраховували за формулою

$$\Delta\Psi_1 = \Delta E / [1 - b_c b_a / (b_c + b_a) b_0],$$

де ΔE – зміщення потенціалу корозії в присутності інгібітора; b_c , b_a – константи Тафеля, $b_0 = 2,3 RT/F = 0,059$.

Енергію активації E_{act} корозії сталі 20 та алюмінію в хлоридних середовищах і в присутності інгібітора визначали з рівняння Арреніуса:

$$E_{act} = [RT_1 T_2 \cdot 2,3 \lg(K_2 / K_1)] / (T_2 - T_1),$$

де K_1 , K_2 – швидкості корозії за двох температур, R – універсальна газова стала, T_1 , T_2 – абсолютні температури корозивного середовища.

Результати та їх обговорення. Швидкості корозії сталі 20 в 0,1% NaCl з підвищенням температури в діапазоні 25...50°C зростають в 1,6–1,8 рази, а в модельному розчині в 1,1–1,3 рази. При 25°C швидкості в обох розчинах майже однакові, але за вищих температур сталь 20 у 0,1% NaCl кородує швидше, ніж у модельному (рис. 1a). Такі закономірності характерні і для алюмінію (рис. 1b). Менша корозивна агресивність розчину з високим вмістом солей може бути результатом нижчої розчинності деполяризатора – кисню в сильномінералізованих середовищах [15].

Якщо киснева деполяризація є лімітувальною стадією електрохімічної корозії, то швидкість останньої за підвищення температури на кожні 30°C може подвоюватися [16]. Тут зростання температури на 25°C у 0,1% NaCl призводить до збільшення швидкості корозії сталі 20 в 1,8 рази, що практично підтверджує цю закономірність. Аналогічне зростання швидкості корозії спостерігаємо і для алюмінію (у 2,6 рази). Однак у модельному розчині збільшення швидкостей є менш відчутним, що теж пов'язано з розчинністю деполяризатора.

Розраховані на основі температурних залежностей енергії активації корозійного процесу як сталі 20, так і алюмінію (табл. 1) в обох хлоридних розчинах є достатньо низькими та різняться між собою несуттєво. У модельному розчині ко-

розія алюмінію відбувається активніше, ніж у 0,1% NaCl, про що свідчить і нижча енергія активації.

Таблиця 1. Вплив інгібітора СКРТ (0,25 г/л) на показники корозії сталі 20 та алюмінію за різних температур у 0,1% NaCl і модельному розчині, $\tau = 24$ h

Матеріал	Середовище	T , °C	Глибинний показник, mm/year	γ , time	Z, %	Енергія активації, kJ/mol
Сталь 20	0,1% NaCl	25	0,186	–	–	11,3
		40	0,292	–	–	
		50	0,334	–	–	
	0,1% NaCl + + інгібітор	25	0,030	6,2	84	29,7
		40	0,056	5,2	80	
		50	0,078	4,3	77	
Алюміній	0,1% NaCl	25	0,104	–	–	17,5
		40	0,224	–	–	
		50	0,275	–	–	
	0,1% NaCl + + інгібітор	25	0,052	2,0	50	28,8
		40	0,062	3,6	72	
		50	0,072	3,8	73	
Сталь 20	Модельний розчин	25	0,178	–	–	12,1
		40	0,198	–	–	
		50	0,236	–	–	
	Модельний розчин + + інгібітор	25	0,061	2,9	66	30,4
		40	0,092	2,2	54	
		50	0,155	1,5	34	
Алюміній	Модельний розчин	25	0,079	–	–	14,9
		40	0,094	–	–	
		50	0,104	–	–	
	Модельний розчин + + інгібітор	25	0,025	3,1	70	19,1
		40	0,029	3,2	69	
		50	0,032	3,2	69	

Інгібітор СКРТ за концентрації 0,25 г/л у 0,1% NaCl гальмує швидкість корозії сталі 20 у всьому дослідженому температурному діапазоні: коефіцієнт гальмування γ коливається в межах 6,2...4,3, а ступінь захисту Z – 83...77% (табл. 1). У модельному розчині ефективність інгібіторного захисту сталі 20 нижча, показник гальмування та ступінь захисту з підвищенням температури зменшується суттєвіше, ніж у 0,1% NaCl: γ – 2,9...1,5 та Z – 66...35%. Таке зменшення є ознакою саме фізичної адсорбції [17]. Енергії активації корозійного процесу при цьому зростають порівняно з відповідними значеннями E_{act} у неінгібованому розчині. Їх відносно невисокі значення теж вказують на фізичну природу адсорбції інгібітора на поверхні сталі [18].

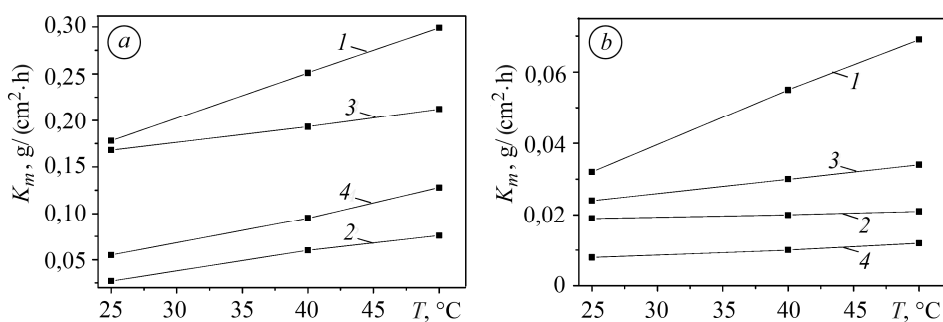


Рис. 1. Залежність швидкості корозії сталі 20 (а) та алюмінію (b) від температури: 1 – 0,1% NaCl; 2 – 0,1% NaCl + інгібітор СКРТ; 3 – модельний розчин; 4 – модельний розчин + інгібітор СКРТ.

Fig. 1. Dependence of corrosion rate of 20 steel (a) and aluminium (b) on temperature: 1 – 0.1% NaCl; 2 – 0.1% NaCl + inhibitor trehalose lipid culture fluid supernatant (TLS); 3 – model solution; 4 – model solution + inhibitor TLS.

Захисна здатність СКРТ для алюмінію в 0,1% NaCl найнижча при 25°C та в подальшому на відміну від сталі дещо зростає з підвищенням температури: γ становить 2...3,8, а Z коливаються в межах 72...73% (табл. 1). Енергія активації корозійного процесу внаслідок адсорбції інгібітора на поверхні алюмінію зростає в 1,6 рази. У модельному розчині коефіцієнт гальмування та ступінь захисту практично не залежать від зміни температури і є вищими, ніж у 0,1% NaCl, хоча енергія активації в інгібованому розчині при цьому зростає несуттєво. Така особливість у цьому температурному діапазоні може бути пов'язана зі специфічною взаємодією компонентів модельного розчину (іонів Ca^{2+} , Mg^{2+}) з функціональними групами інгібітора та оксидною плівкою алюмінію.

Особливості впливу інгібітора СКРТ на корозійну поведінку сталі 20 та алюмінію в обох хлоридних середовищах досліджували електрохімічно. Компромісні потенціали на сталі та алюмінії в 0,1% NaCl встановлюються впродовж 15...20 min і під впливом 0,25 g/l інгібітора зміщуються в негативніший бік (рис. 2, криві 1, 2). У модельному розчині на обох металах за додавання інгібітора компромісний потенціал, навпаки, ушляхетнюється (рис. 2, криві 3, 4).

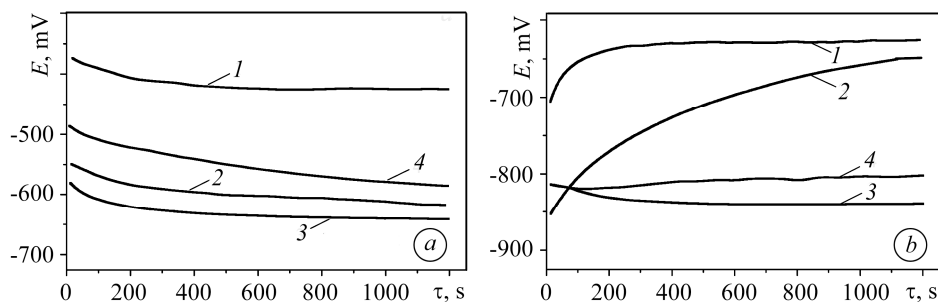


Рис. 2. Встановлення компромісного потенціалу корозії на сталі 20 (а) та алюмінію (b) у розчинах: 1 – 0,1% NaCl; 2 – 0,1% NaCl + інгібітор СКРТ; 3 – модельний розчин; 4 – модельний розчин + інгібітор СКРТ.

Fig. 2. Determination of compromise corrosion potential on 20 steel (a) and aluminium (b) in solutions: 1 – 0.1% NaCl; 2 – 0.1% NaCl + inhibitor TLS; 3 – model solution; 4 – model solution + inhibitor TLS.

Аналіз загального вигляду поляризаційних кривих вказує на змішаний механізм захисної дії інгібітора: у 0,1% NaCl катодна крива сталі 20 має виражену об-

ласть граничного дифузійного струму i_d , який характеризує транспортну стадію кисневої деполаризації. Під впливом інгібітора струм i_d зменшується на порядок, аналогічно знижується і струм корозії (табл. 2). Граничний дифузійний струм у модельному розчині на порядок нижчий, ніж у 0,1% NaCl, що пов'язано з меншою розчинністю кисню в мінералізованішому середовищі. Однак під впливом інгібітора він зростає у 5 разів, що може бути результатом участі молекул (міцел) СКРТ у деполаризаційному процесі. Струм корозії при цьому зменшується в 1,3 рази. Константи Тафеля b_a та b_c в обох інгібованих розчинах зростають, що вказує на утруднення катодної та анодних електродних реакцій і підтверджує змішану захисну дію інгібітора СКРТ (рис. 3а, табл. 2). Зсув адсорбційного потенціалу суттєвіший у 0,1% NaCl, ніж у модельному розчині, що свідчить про певні відмінності у впливі інгібітора на перебудову подвійного електричного шару і вкладі енергетичного ефекту в інгібування корозійного процесу.

Таблиця 2. Електрохімічні характеристики сталі 20 і алюмінію у 0,1% NaCl та модельному розчині з додатками інгібітора СКРТ (0,25 г/л)

Матеріал	Середовище	$-E_{\text{согг}}$, mV	Зсув потенціалу корозії, ΔE , mV	$i_{\text{согг}}$	i_d	Константи Тафеля, mV		Зсув адсорб. потенц. $\Delta\Psi$, mV
				mA/cm ²		b_a	b_c	
Сталь 20	0,1% NaCl	425	–	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-1}$	62	47	–
	0,1% NaCl + СКРТ	619	194	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-2}$	75	98	692
	Модельний розчин	641	–	10^{-4}	$4 \cdot 10^{-2}$	35	46	–
	Модельний розчин + СКРТ	586	55	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-1}$	46	62	100
Алюміній	0,1% NaCl	625	–	$2 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	30	36	–
	0,1% NaCl + СКРТ	650	25	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$	40	50	35
	Модельний розчин	838	–	$2 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-2}$	21	28	–
	Модельний розчин + СКРТ	800	38	$9 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-2}$	36	32	40

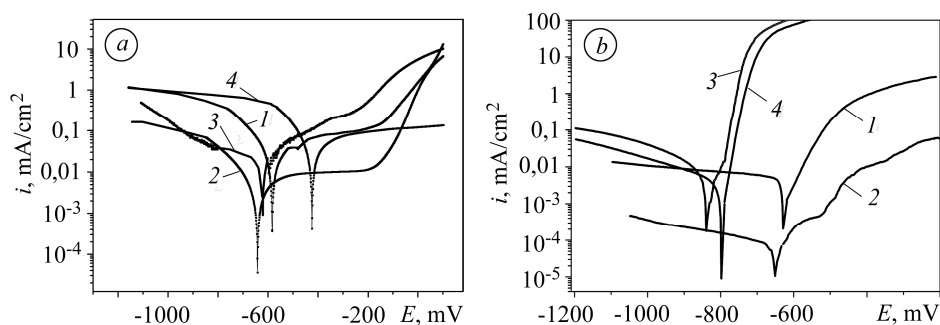


Рис. 3. Поляризаційні криві сталі 20 (а) та алюмінію (б) у розчинах: 1 – 0,1% NaCl; 2 – 0,1% NaCl + інгібітор СКРТ; 3 – модельний розчин; 4 – модельний розчин + інгібітор СКРТ.

Fig. 3. Polarization curves of 20 steel (a) and aluminium (b) in solutions: 1 – 0.1% NaCl; 2 – 0.1% NaCl + inhibitor TLS; 3 – model solution; 4 – model solution + inhibitor TLS.

На катодних кривих алюмінію в 0,1% NaCl та в присутності 0,25 g/l інгібітора теж простежуємо ділянки граничного дифузійного струму в області $-(660...1000)$ mV, який в інгібованому розчині знижується у 35 разів, струм корозії при цьому зменшується у 20 разів. Збільшення обох констант Тафеля (табл. 2) підтверджує гальмування СКРТ обох електродних реакцій алюмінію в 0,1% NaCl. Зсув адсорбційного потенціалу порівняно з відповідним показником на сталі 20 незначний і становить 35 mV, що може вказувати на превалювання блокувального ефекту.

У модельному розчині зсув компромісного потенціалу алюмінію під впливом інгібітора в бік менш від'ємних значень дещо більший, ніж у 0,1% NaCl. Струм корозії при цьому зменшується у 2,2 рази, а граничний дифузійний струм у 2 рази, що є проявом суттєво слабших захисних властивостей СКРТ у цьому середовищі порівняно з 0,1% NaCl.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що сталь 20 та алюміній за температур 40 та 50°C кородують швидше у 0,1% NaCl, ніж у модельному хлоридному сильномінералізованому розчині, що може бути наслідком меншої розчинності в ньому деполіаризатора кисню. Показано, що інгібітор СКРТ у 0,1% NaCl та модельному розчині пластової води гальмує швидкість корозії сталі 20 та алюмінію у діапазоні температур 25...50°C по-різному: ступінь захисту сталі з підвищенням температури у 0,1% NaCl зменшується несуттєво, а в модельному розчині майже вдвічі; ступінь захисту алюмінію, навпаки, зростає в обох розчинах. Енергія активації корозії сталі 20 та алюмінію в обох розчинах під впливом інгібітора СКРТ зростає, що свідчить про утруднення корозійного процесу внаслідок адсорбції інгібітора. Визначені на основі поляризаційних досліджень струми корозії, константи Тафеля та зсуви адсорбційного потенціалу сталі 20 та алюмінію свідчать про змішаний механізм захисної дії інгібітора СКРТ у 0,1% NaCl та модельному розчині пластової води.

РЕЗЮМЕ. Показано, что супернатант культуральной жидкости трегалозолипида (СКЖТ) – продукта жизнедеятельности бактерий *R.erythropolis Au-1*, имеет противокоррозионное действие на сталь 20 и алюминий в среде 0,1% NaCl и модельного раствора пластовой воды. В диапазоне температур 25...50°C СКЖТ понижает скорость коррозии стали 20 в 6,2–4,3 раза, а алюминия в 2–3,8 раза в 0,1% NaCl, а также в 2,9–1,5 раза и в 3,1–3,2 раза в модельном растворе соответственно для стали 20 и алюминия. Установлено, что ингибиторные свойства СКЖТ обусловлены его способностью тормозить обе электродные реакции вследствие адсорбции на поверхности металла.

Ключевые слова: супернатант культуральной жидкости трегалозолипида, скорость коррозии, коэффициент торможения коррозии, потенциал и ток коррозии, константы Тафеля.

SUMMARY. It is shown that the trehalose lipid culture fluid supernatant (TLS), produced by *R.erythropolis Au-1* bacteria, exhibits anticorrosive effect on steel 20 and aluminum in 0.1% NaCl solution and model solution of strata water. In the temperature range of 25...50°C TLS reduces corrosion rate of steel 20 in 6.2–4.3 times and aluminum in 2–3.8 times in 0.1% NaCl and in 2.9–1.5 times and in 3.1–3.2 times in the model solution for steel 20 and aluminum, respectively. It has been established that the inhibitory properties of TLS are caused by its effect on both electrode reactions due to adsorption on the metal surface.

Keywords: trehalose lipid culture fluid supernatant, corrosion rate, corrosion retardation index, corrosion potential and current, Tafel constants.

1. Климчин О. М. Проблеми використання та охорони водних ресурсів регіону // Статистика України. – 2001. – № 1 (12). – С. 43–47.

2. *Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by extract of Punica granatum peel and main constituent* / M. Behpour, S. M. Ghoreishi, M. Rhayatkashani, N. Soltani // *Materials Chem. and Phys.* – 2012. – № 131. – P. 621–633.
3. *Amitha B. E. Rani and Bharathi Bai J. Basu. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview* // *Int. J. of Corrosion.* – 2012. – ID380217. – P. 1–15.
4. *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, Ya. M. Khaburs'kyi // *Materials Science.* – 2015. – **50**, № 5. – P. 687–697.)
5. *Інгібувальна дія біогенних поверхнево-активних речовин у корозивних середовищах* / В. І. Похмурський, О. В. Карпенко, І. М. Зінь, М. Б. Тимусь, Г. Г. Веселівська // *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', H. H. Veseliv's'ka // *Materials Science.* – 2014. – **50**, № 3. – P. 448–453.)
6. *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. Khlopyk, M. B. Tymus // *Anti-Corrosion Methods and Materials.* – 2018. – **65** (6). – P. 517–527.
7. *Інгібування корозії алюмінієвого сплаву продуктами мікробіологічного синтезу* / І. М. Зінь, С. А. Корній, О. В. Карпенко, М. Б. Тимусь, О. П. Хлопик, В. І. Похмурський // *Доп. НАН України.* – 2018. – № 2. – С. 93–101.
8. *Слободян З. В., Купович Р. Б., Маглатюк Л. А. Вплив екстрактів таніну на корозійну тривкість сталі 20 у водогінній воді та 5% HCl* // *Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2009. – **45**, № 4. – С. 120–122.
(*Slobodyan Z. V., Kupovych R. B., Mahlatyuk L. A. Influence of tannin extracts on the corrosion resistance of 20 steel in tap water and in 5% HCl* // *Materials Science.* – 2009. – **45**, № 4. – P. 609–611.)
9. *Слободян З., Хабурський Я., Горак Ю. Екстракти дубової кори – “зелені” інгібітори корозії середньовуглецевих сталей у нейтральних та кислих середовищах* // *Вісник ТНТУ.* – 2012. – № 4 (68). – С. 73–80.
10. *Raja P. B. and Seturaman M. G. Natural products as corrosion inhibitors for metals in corrosive media* // *Materials Letters.* – 2008. – № 62. – P. 113–116.
11. *Corrosion inhibition of aluminium alloy by eco-friendly biosurfactants* / I. M. Zin, V. I. Pokhmurskii, S. A. Korniy, O. V. Karpenko, H. V. Pokhmurska, M. B. Tymus, O. P. Khlopyk // *The Annual Congress of the European Federation of Corrosion. 20th Int. Corrosion Congress & Process Safety Congress 2017 (Prague, 3–7 September 2017)* [Електронний режим]. – Режим доступу: <https://eurocorr.org/Archive/EUR OCORR+2017>
12. *Корецька Н. І., Пристай М. В., Карпенко О. В. Біосинтез та властивості поверхнево-активних речовин штаму Rhodococcus Erythropolis Au-1* // *Вісн. Нац. ун-ту “Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування.* – 2014. – № 787. – С. 258–263.
13. *Лабораторные работы по коррозии и защите металлов* / Н. Д. Томашов, П. Н. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
14. *Фокин М. Н., Жигалова К. А. Методы коррозионных испытаний металлов* / Под ред. Я. М. Колотыркина. – М.: Металлургия, 1986. – 80 с.
15. *Скорчелетти В. В. Теоретическая электрохимия.* – Л.: Химия, 1974. – 568 с.
16. *Улиг Г. Г. Коррозия металлов.* – М.: Металлургия, 1968. – 84 с.
17. *Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии.* – Л.: Химия, 1974. – 350 с.
18. *Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии.* – М.: Химия, 1977. – 348 с.

Одержано 20.06.2019