

КОРОЗІЙНИЙ ЗАХИСТ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ ПРИРОДНОГО ПОЛІСАХАРИДУ

С. А. КОРНІЙ, І. М. ЗІНЬ, М. Б. ТИМУСЬ,
О. П. ХЛОПІК, М.-О. М. ДАНИЛЯК

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

Встановлено, що ксантанова камедь інгібує корозію вуглецевої сталі в хлоридовмісному середовищі шляхом адсорбційного механізму. Калію натрію тартрат підвищує її захисну ефективність. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії свідчать про утворення захисного бар'єрного шару на сталі в середовищі, інгібованому камеддю з тартратом. Найбільше досліджуваній інгібіторній системі відповідає ізотерма адсорбції Ленгмюра. Ступінь захисту вуглецевої сталі інгібіторною композицією на основі камеді та тартрату перевищує 90%. Зростання тривкості до корозії металу в інгібованому композицією середовищі підтверджують результати оптичної мікроскопії.

Ключові слова: *корозія, сталь, хлоридний розчин, ксантанова камедь, калію натрію тартрат, електрохімічна імпедансна спектроскопія, ступінь захисту.*

Xanthan gum inhibits corrosion of carbon steel in a chloride-containing medium by an adsorption mechanism. Potassium sodium tartrate enhances the protective effectiveness of xanthan gum. The results of electrochemical impedance spectroscopy indicate the formation of the protective barrier layer on steel in an environment inhibited with the composition of gum with tartrate. The most suitable for the investigated inhibitory system is the Langmuir adsorption isotherm. The degree of protection of the carbon steel by the gum and tartrate-based inhibitory composition exceeds 90%. The increase in corrosion resistance of the metal in the inhibited composition of the medium is confirmed by optical microscopy data.

Keywords: *corrosion, steel, chloride solution, xanthan gum, potassium sodium tartrate, electrochemical impedance spectroscopy, protection degree.*

Вступ. Одним із ефективних методів боротьби з корозією металу є інгібування робочих середовищ. Однак синтетичні органічні інгібітори корозії токсичні, важко утилізуються та негативно впливають на біосферу. В Україні і за кордоном працюють над розробленням їх екологічно безпечних замінників. Перспективними й ефективними тут є т.зв. “зелені” інгібітори, [1–3] до яких, зокрема, і відносять водорозчинні природні полімери [4]. Вони нетоксичні, містять численні полярні функціональні групи і здатні ефективніше адсорбуватися на поверхні металу та формувати захисну плівку, ніж мономерні сполуки. Через наявність декількох ділянок адсорбції їх десорбція утрудненіша [5]. Ксантанова камедь є біогенним полісахаридом, який одержують шляхом аеробної ферментації рослинних матеріалів, використовуючи бактерії *Xanthomonas campestris*. Вона містить лабільні гідроксильні групи, тому є потенційним інгібітором корозії металів, зокрема, вуглецевої сталі [6]. Проте в нейтральних хлоридовмісних середовищах не достатньо ефективно захищає її від корозії. Водночас відомо [7], що за поєднання в одній композиції гідроксилвмісного інгібітора корозії та сегнетової солі (калію

натрію тартрату) виникає синергічний протикорозійний ефект на алюмінієвому сплаві в 0,1%-му розчині NaCl. Оскільки ксантанова камідь також містить гідроксильні групи, цікаво дослідити можливість підсилити її захисну дію на вуглецевій сталі додаванням сегнетової солі.

Методика випробовування. Корозію вуглецевої сталі Ст3 (ДСТУ 2651:2005) досліджували в 0,1%-му розчині NaCl, в який як інгібітори корозії додавали природний полісахарид – ксантанову камідь (КК (XG)) та калію натрію тартрат (КНТ (PST)), придбані в ПП “Система Оптимум”. У корозивний розчин вводили як окремі речовини, так і їх композиції.

Характеристики корозійних процесів вивчали у потенціодинамічному режимі, застосовуючи потенціостат Gill AC. Електрод порівняння – хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, робочий – вуглецева сталь Ст3, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу 2 mV/s. Струми корозії металу визначали, екстраполюючи тафелевські ділянки поляризаційних кривих за допомогою комп’ютерної програми АСМ Analysis v4. Ефективність інгібування корозії досліджували методом електрохімічної імпедансної спектроскопії за потенціалу відкритого кола у діапазоні частот 10000...0,01 Hz, використовуючи прилад Gill AC. Амплітуда прикладеного сигналу 10 mV. Площа робочої поверхні зразків сталі 1 см². Зразки перед зануренням у середовище обробляли шліфувальним папером марки Р320 та знежирювали ацетоном. Прокородовану поверхню сталі після витримки в корозивному середовищі обстежували на мікроскопі Chronos за збільшення у 50 разів.

Результати досліджень. Електрохімічні випробування виявили (рис. 1), що модуль імпедансу сталі за частоти струму 0,1 Hz після тижневої витримки у хлоридовмісному корозивному середовищі, інгібованому КК, не перевищував 3000 Ω·см², що відповідає ступеню захисту 75%. КНТ не захищає сталь за цих умов. Водночас композиція КК + КНТ проявила високі захисні характеристики, зокрема, модуль імпедансу сталі зріс до 5000 Ω·см². При цьому досягнутий ступінь захисту перевищував 90%.

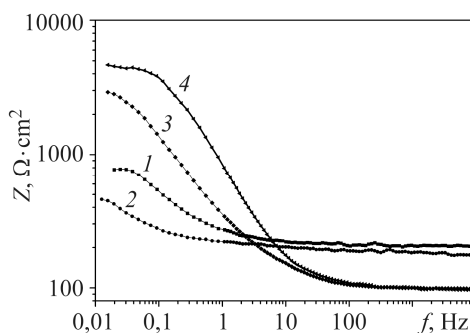


Рис. 1. Частотні імпедансні залежності вуглецевої сталі після експозиції впродовж тижня в:
1 – неінгібованому 0,1% NaCl;
2 – з додаванням 0,5 g/l КНТ;
3 – 2 g/l КК;
4 – 2 g/l КК + 0,5 g/l КНТ.

Fig. 1. Impedance dependences of carbon steel after a week of exposure to:
1 – uninhibited 0.1% NaCl; 2 – with the addition 0.5 g/l PST; 3 – 2 g/l XG;
4 – 2 g/l XG + 0.5 g/l PST (XG – xanthan gum, PST – potassium sodium tartrate).

Виявили, що з ростом концентрації КНТ до 2 g/l захисна здатність композиції КК + КНТ в досліджуваному середовищі зростає. Після 336 h експозиції під впливом композиції 2 g/l КК + 2g/l КНТ струм корозії (i_{corr}) сталі зменшується приблизно у 5,8 рази порівняно з контрольним 0,1% розчином натрію хлориду (див. таблицю). Згідно зі значеннями потенціалів корозії зразків вона є інгібітором змішаного анодно-катодного типу.

Вплив композиції КК + КНТ на струм корозії вуглецевої сталі після 336 h експозиції в хлоридовмісному середовищі

| Середовище | $i_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}, \text{mA/cm}^2$ |
|------------------------------------|---|
| 0,1% NaCl | 15 |
| 0,1% NaCl + 0,5 g/l КНТ | 13,5 |
| 0,1% NaCl + 2 g/l КК + 0,5 g/l КНТ | 7,8 |
| 0,1% NaCl + 2 g/l КК + 1 g/l КНТ | 4,4 |
| 0,1% NaCl + 2 g/l КК + 2 g/l КНТ | 2,6 |

У розчині, інгібованому цією композицією, максимум фазового кута φ сталі зміщується в бік середніх частот (до 3 Hz), у той час як в інших середовищах знаходиться в діапазоні 0,1...0,8 Hz (рис. 2). Абсолютне його значення в цьому середовищі досягає 75° , що вдвічі більше, ніж у неінгібованому та за додавання кожного з інгібіторних компонентів окремо. Збільшення максимуму частотної залежності фазового кута сталі та його зміщення до вищих частот струму можна пояснити виникненням на поверхні металу в інгібованому корозивному розчині адсорбційної плівки з поліпшеними бар'єрними властивостями. Композиція КК + КНТ через свої функціональні групи адсорбується на поверхні металу та, ймовірно, утворює комплекси з йонами Fe^{3+} , в результаті чого формується ефективна захисна плівка [8].

Рис. 2. Частотна залежність фазового кута зразків сталі Ст3 після 336 h витримки в:
 1 – неінгібованому 0,1% NaCl;
 2 – з додаванням 0,5 g/l КНТ;
 3 – 2 g/l КК + 0,5 g/l КНТ;
 4 – 2 g/l КК + 1 g/l КНТ;
 5 – 2 g/l КК + 2 g/l КНТ.

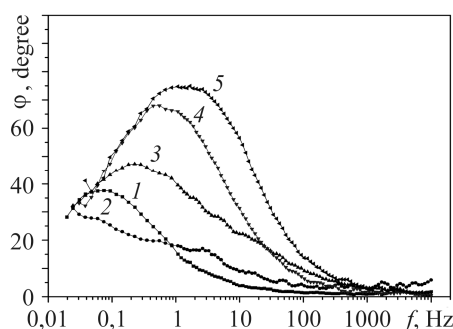


Fig. 2. Dependences of phase angle of samples of steel St3 after 336 h of exposure to:
 1 – uninhibited 0.1% NaCl; 2 – with the addition of 0.5 g/l PST;
 3 – 2 g/l XG + 0.5 g/l PST; 4 – 2 g/l XG + 1 g/l PST; 5 – 2 g/l XG + 2 g/l PST.

Візуальний огляд сталевих зразків після витримки в середовищі підтвердив ефективність досліджуваної синергічної композиції. За результатами оптичної мікроскопії поверхня зразків не кородує і вільна від продуктів корозії (рис. 3).

Електрохімічні дослідження після заміни інгібованого композицією 2 g/l КК + 2g/l КНТ розчину на контрольний виявили (рис. 4), що опір перенесенню заряду сталі після 6 h експозиції все ще втричі вищий, що свідчить про ефект післядії.

Інформацію про особливості взаємодії інгібіторної композиції з поверхнею сталі можна одержати з ізотерми адсорбції. Щоб її отримати, необхідно знайти залежність між ступенем захисту сталі θ та концентрацією інгібітора C . Величину θ розраховували за результатами електрохімічної імпедансної спектроскопії зразків в інгібованих розчинах. Встановили, що досліджуваній інгібіторній системі відповідає ізотерма Ленгмюра (рис. 5), згідно з якою

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K},$$

де K – константа рівноваги адсорбції.

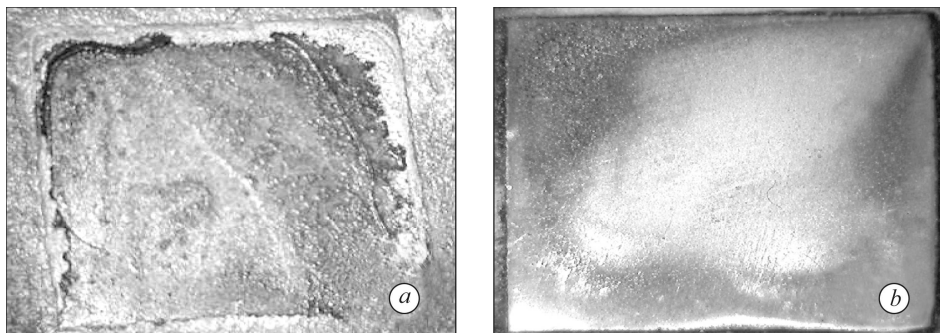


Рис. 3. Поверхня зразків вуглецевої сталі після експозиції 336 h у:

a – неінгібованому 0,1% розчині NaCl;

b – інгібованому композицією 2 g/l KK + 2 g/l КНТ (×10).

Fig. 3. Surface of carbon steel samples after 336 h exposure to:

a – uninhibited 0.1% NaCl solution;

b – inhibited by the composition 2 g/l XG + 2 g/l PST (×10).

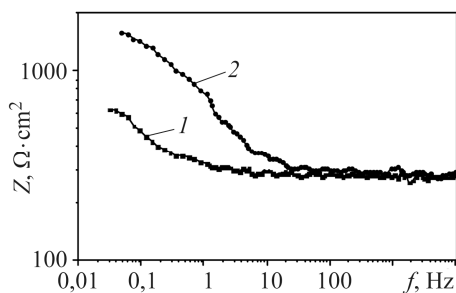


Fig. 4. Dependences of the impedance modulus of carbon steel samples after 6 h exposure to:

1 – control 0.1% NaCl solution; *2* – after replacement of inhibited solution

by the composition 2 g/l XG + 2 g/l PST by control 0.1% NaCl.

Рис. 4. Частотна залежність модуля імпедансу зразків вуглецевої сталі після 6 h експозиції у:

1 – контрольному 0,1% розчині NaCl;

2 – після заміни інгібованого композицією 2 g/l KK + 2 g/l КНТ розчину на контрольний.

За теорією Ленгмюра [9], адсорбція інгібіторної композиції KK + КНТ на сталі відбувається з утворенням моношару, притягання між адсорбованими молекулами відсутнє, одному адсорбційному центрі на металі відповідає лише одна молекула адсорбату.

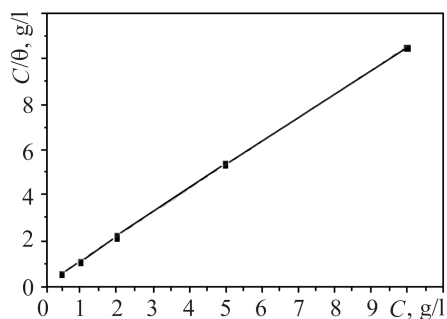


Рис. 5. Діаграма Ленгмюра інгібіторної композиції KK + КНТ (за співвідношення 1:1) на вуглецевій сталі в хлоридовмісному середовищі.

Fig. 5. Langmuir diagram XG + PST inhibitory composition (1:1 ratio) on carbon steel in chloride-containing medium.

Ймовірно, важливу роль в адсорбції компонентів інгібіторної композиції на сталі відіграють карбоксилатні функціональні групи ($R-COO^-$), на двох атомах

кисню яких зосереджується електричний заряд молекули [10, 11]. Гідроксильні групи ксантанової каміди також можуть взаємодіяти з поверхнею металу. В інгібованому корозивному середовищі на поверхні сталі утворюється адсорбційний шар, який витісняє хлориди та молекули води.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що ксантанова камідь є інгібітором корозії вуглецевої сталі в 0,1%-му розчині NaCl, оскільки утворює на поверхні адсорбційну плівку. З додаванням у корозивне середовище калію натрію тартрату інгібування корозії сталі нею посилюється. Результати електрохімічної імпедансної спектроскопії свідчать про формування захисного бар'єрного шару на сталі в середовищі, інгібованому композицією КК + КНТ. Встановлено, що досліджуваній інгібіторній системі найбільше відповідає ізотерма адсорбції Ленгмюра. Ступінь захисту вуглецевої сталі інгібіторною композицією на основі каміди та тартрату перевищує 90%. Підвищення корозійної тривкості металу в інгібованому композицією середовищі підтверджують результати оптичної мікроскопії.

1. *Інгібування корозії вуглецевої сталі трегалозоліпідними поверхнево-активними речовинами* / І. М. Зінь, О. В. Карпенко, Т. Я. Покин'брода, Н. І. Корецька, М. Б. Тимусь, Л. Квятковський, С. А. Корній // Фіз.-хім механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 4. – С. 31–38.
(*Inhibition of the corrosion of carbon steels by trehalose lipid surfactants* / I. M. Zin, O. V. Karpenko, T. Ya. Pokyn'broda, N. I. Korets'ka, M. B. Tymus', L. Kwiatkowski, and S. A. Kornii // *Materials Science*. – 2019. – **54**, № 4. – P. 477–484.)
2. *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, St. B. Lyon, O. P. Khlopyk, and M. B. Tymus // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2018. – **65**, № 6. – P. 517–527.
3. *Вплив екологічно безпечних інгібіторів на корозійну активність мастильно-охолоджувальної рідини* / З. В. Слободян, З. М. Льницький, Л. А. Маглатюк, Р. Б. Купович, І. В. Семенюк // Фіз.-хім механіка матеріалів. – 2018. – **54**, № 4. – С. 48–51.
(*Influence of ecologically safe inhibitors on the corrosion activity of lubricoolants* / Z. V. Slobodyan, Z. M. Il'nyts'kyi, L. A. Mahlatyuk, R. B. Kupovych, I. V. Semenyuk // *Materials Science*. – 2019. – **54**, № 4. – P. 496–500.)
4. *Fathima Sabirneeza A. Ali, Geethanjali R., and Subhashini S. Polymeric corrosion inhibitors for iron and its alloys: a review* // *Chemical Engng. Communications*. – 2015. – **202**, № 2. – P. 232–244.
5. *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**, № 7. – P. 1998–2006.
6. *Vimal K. K. and Appa Rao B. V. Phosphorylated xanthan gum, an environment-friendly, efficient inhibitor for mild steel corrosion in aqueous 200 ppm NaCl* // *Mater. today. Proc.* – 2019. – **15**. – P. 155–165.
7. *Yazdzad A. R., Shahrabi T., and Hosseini M. G. Inhibition of 3003 aluminum alloy corrosion by propargyl alcohol and tartrate ion and their synergistic effects in 0.5% NaCl solution* // *Mater. Chemistry and Physics*. – 2008. – **109**. – P. 199–205.
8. *Xanthan gum: Production, recovery and properties* / F. Garcia-Ochoa, V. E. Santos, J. A. Casas, and E. Gomez // *Biotechnol. Adv.* – 2000. – **18**. – P. 549–579.
9. *Langmuir I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. II. Liquids* // *J. Am. Chem. Soc.* – 1917. – **39**. – P. 1848–1906.
10. *Lin B. and Zuo Y. Corrosion inhibition of carboxylate inhibitors with different alkylene chain lengths on carbon steel in an alkaline solution* // *RSC Adv.* – 2019. – **9**. – P. 7065–7077.
11. *Corrosion inhibition effect of antimony potassium tartrate for Q235 carbon steel in NaCl solutions* / S. Wang, Y. Zuo, Y. Tang, and X. Zhao // *Int. J. Electrochem. Sci.* – 2018. – № 13. – P. 842–851.

Одержано 15.07.2020