

УДК 620.197

ГУМІАРАБІК ЯК ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНИЙ ІНГІБІТОР ДЛЯ ЗАХИСТУ СТАЛІ 09Г2С ВІД КОРОЗІЇ У НЕЙТРАЛЬНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

М.-О. М. ДАНИЛЯК, Ю. Я. РІЗУН

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

Електрохімічними методами досліджено інгібувальну здатність природного полісахариду – гуміарабіку як екологічно безпечного інгібітора корозії. Методом потенціодинамічної поляризації в 0,1% розчині NaCl з додаванням гуміарабіку вивчено корозійну тривкість сталі 09Г2С. Встановлено, що він зменшує струми корозії і максимально ефективний за концентрації 2 г/л. Виявлено, що результати електрохімічної імпедансної спектроскопії узгоджуються з даними поляризаційних вимірювань. Методом сканувальної електронної мікроскопії та EDX-аналізом досліджено поверхню сталі і визначено її хімічний склад. Встановлено, що вміст вуглецю та кисню на її поверхні після експозиції в інгібованому розчині зростає внаслідок збільшення концентрації гуміарабіку, що сприяє його протикорозійній дії як інгібітора корозії.

Ключові слова: корозія, сталь, екологічно безпечний інгібітор, гуміарабік, полісахарид.

The inhibitory ability of a natural polysaccharide – gum arabic as an environmentally friendly corrosion inhibitor – has been studied by electrochemical methods. The corrosion strength of 09Г2С steel is investigated by the method of potentiodynamic polarization in 0.1% NaCl solution with the addition of gum arabic. It is established that the use of the studied polysaccharide helps to reduce corrosion currents and reaches maximum efficiency at a concentration of 2 g/l. It is shown that the results of electrochemical impedance spectroscopy are consistent with the data of polarization measurements. The surface of 09Г2С steel is studied by scanning electron microscopy and EDX analysis and its chemical composition is determined. It is shown that the carbon content on the surface of 09Г2С steel after exposure to the inhibited solution increases due to the increase in the concentration of gum arabic, which contributes to its anti-corrosion effect as a corrosion inhibitor.

Keywords: corrosion, steel, environmentally friendly inhibitor, gum arabic, polysaccharide.

Вступ. Одним з найефективніших шляхів захисту металів від корозії є застосування інгібіторів, які мають важливе значення для багатьох галузей промисловості та більшість яких синтезують з економічно вигідної сировини. Встановлено, що сполуки, які містять O, N, S та P, активно адсорбуються на поверхні металу, володіють вищою основністю та здатні до донорства електронів, діючи так як інгібітори корозії. [1]. Через властивість гетероатомів віддавати вільні пари електронів, а також π -зв'язок, який може забезпечити необхідні електрони, виникає їх взаємодія з вакантними d -орбіталями металу, внаслідок якої утворюються зв'язки між ним та захисною плівкою [2].

Більшість традиційних інгібіторів є шкідливі та згубно впливають на довкілля, тому необхідно мінімізувати їх використання і замінити на екологічно безпечні.

Зокрема, на основі продуктів природного походження [3–5], до яких можна віднести природні камеді.

Камеді, отримані з рослин, – тверді речовини, що складаються зі сумішей полісахаридів (вуглеводів), які або розчиняються у воді, або її поглинають, набувають, утворюючи гель або желе. Вони не розчиняються в оліях або в вуглеводнях, ефірах та спиртах. Часто складні і під час гідролізу утворюють прості цукри – арабінозу, галактозу, манозу та глюкуронову кислоту [1, 2]. Природні камеді достатньо ефективні для захисту металевих виробів, зокрема вуглецевих сталей [1, 6], які корозійно нетривкі у різних середовищах [7]. Тому мета дослідження – оцінити інгібувальну дію полісахариду – гуміарабіку (камідь акації) як інгібітора корозії для підвищення тривкості сталі 09Г2С у нейтральному середовищі.

Матеріали та методики експерименту. Корозійну тривкість сталі досліджували методом потенціодинамічної поляризації в 0,1% розчині NaCl із додаванням гуміарабіку (0,5...2,5 g/l), використовуючи потенціостат MТechСOR-500, електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий. Швидкість сканування потенціалу 2 mV/s. Робоча площа зразка 1 cm². Швидкість корозії визначали, екстраполюючи лінійні ділянки поляризаційних кривих на потенціал корозії.

Застосовували також метод електрохімічної імпедансної спектроскопії (EIS), використовуючи триелектродну комірку, яка складалася з хлоридсрібного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого – досліджуваного зразка. Вимірювали за потенціалу вільної корозії потенціостатом-аналізатором частотного відклику Gill AC у діапазоні 0,1...1000 Hz. Амплітуда прикладеного сигналу становила 20 mV. Переваги цього методу порівняно з іншими – відсутність руйнівного впливу на зразок під час досліджень. Крім того, можна вивчати захисні плівки на металах з високими бар’єрними характеристиками.

Морфологію поверхні та елементний склад сталі після витримки в досліджуваних розчинах вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Ступінь захисту в середовищі з гуміарабіком визначали за формулою

$$Z = \frac{K_{\text{noninh}} - K_{\text{inh}}}{K_{\text{noninh}}} \cdot 100\% , \quad (1)$$

де K_{noninh} , K_{inh} – швидкість корозії в неінгібованому та інгібованому середовищах.

Результати та їх обговорення. Наведено (рис. 1a) поляризаційні криві сталі після 3 h експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіку, за якими визначали потенціал (E_{corr}) та струм (i_{corr}) корозії. Зі збільшенням його концентрації до 2 g/l густина струмів корозії сталі збільшується, що свідчить про підвищення корозійної тривкості. За нижчих концентрацій (до 2 g/l) на поверхні електрода формується плівка гуміарабіку (табл. 1). З подальшим ростом концентрації до 2,5 g/l густина струмів корозії зростає, що може бути результатом десорбції гуміарабіку зі сформованої пасивної плівки на поверхні шляхом утворення розчинних комплексів залізо–гуміарабік. Електрохімічна корозія сталі у досліджуваному середовищі з певним вмістом гуміарабіку відбувається за змішаного контролю.

Виявили, що за концентрації 2 g/l інгібітора струм корозії найнижчий і приблизно вдвічі менший, ніж в неінгібованому розчині (табл. 1). Захисна дія гуміарабіку також зберігається і після 24 h витримки (рис. 1b). Ступінь захисту сталі найвищий за його концентрації 2 g/l та становить 41...45%. Зі збільшенням часу експозиції до 24 h він практично не змінюється.

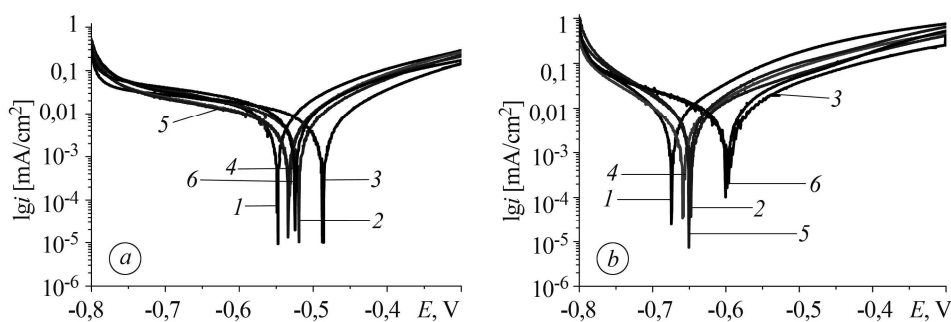


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі 09Г2С після 3 (а) та 24 h (b) експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіку: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5; 5 – 2; 6 – 2,5 g/l.

Fig. 1. Polarization curves of 09Г2С steel after 3 (a) and 24h (b) exposure to 0.1% NaCl solution with different concentration of gum arabic: 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 1.5; 5 – 2; 6 – 2.5 g/l.

Таблиця 1. Електрохімічні характеристики сталі 09Г2С після експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіку

C, g/l	3 h		24 h	
	$E_{\text{соп}}$, V	$i_{\text{соп}}$, mA/cm ²	$E_{\text{соп}}$, V	$i_{\text{соп}}$, mA/cm ²
0	-0,55	$7,0 \cdot 10^{-3}$	-0,67	$7,0 \cdot 10^{-3}$
0,5	-0,52	$5,4 \cdot 10^{-3}$	-0,65	$5,1 \cdot 10^{-3}$
1	-0,49	$5,0 \cdot 10^{-3}$	-0,60	$4,5 \cdot 10^{-3}$
1,5	-0,53	$4,0 \cdot 10^{-3}$	-0,66	$4,3 \cdot 10^{-3}$
2	-0,53	$3,6 \cdot 10^{-3}$	-0,65	$4,1 \cdot 10^{-3}$
2,5	-0,52	$6,2 \cdot 10^{-3}$	-0,60	$4,5 \cdot 10^{-3}$

Методом ЕІС вивчали сталеві зразки після 3 h експозиції в досліджуваних розчинах (рис. 2a). Встановили, що модуль імпедансу зразка в інгібованому гуміарабіком розчині за частоти 0,1 Hz зростає і за концентрації 2 g/l у 1,7 рази вищий, ніж у неінгібованому. Можна припустити, що такий ефект пов'язаний з адсорбцією гуміарабіку на поверхні сталі. Аналіз характеристик еквівалентного кола, отриманих у результаті моделювання ЕІС спектрів зразків, засвідчив, що опір (R_{ct}) перенесення заряду в хлоридному розчині за відсутності інгібітора становить $6,18 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Після його введення зростає і становить $6,68 \cdot 10^2$; $7,15 \cdot 10^2$; $7,23 \cdot 10^2$ та $11,59 \cdot 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ за концентрацій 0,5; 1; 1,5 та 2 g/l, відповідно (табл. 1).

Важливим в імпедансометрії є кут фаз ϕ , який визначає відношення реактивного й активного складників імпедансу [8]. Враховуючи кількість максимумів фазового кута, підбирали еквівалентне електричне коло. За концентрації гуміарабіку 2 g/l його максимум зміщується в бік вищих частот змінного струму (рис. 2b), що свідчить про утворення на поверхні бар'єрної плівки. А зсув до нижчих частот за менших концентрацій може бути результатом зародження на поверхні сталі пітингів.

Після 24 h експозиції зразків в неінгібованому та інгібованому 0,1% розчині NaCl поверхню сталі вивчали методом сканівної електронної мікроскопії (SEM) та за результатами EDX-аналізу визначали її хімічний склад (рис. 3, табл. 2). Після експозиції в неінгібованому середовищі вона вкрита шарами гідроксидно-оксидних сполук, після усунення яких чітко видно корозійні виразки. В інгібова-

ному залежно від концентрації гуміарабіку на поверхні утворюється однорідніша та щільніша захисна плівка, в якій зменшується концентрація катіонів заліза та збільшується вміст вуглецю. Зафіксували також зростання кількості вуглецю та кисню, які містить гуміарабік, що підтверджує його адсорбцію.

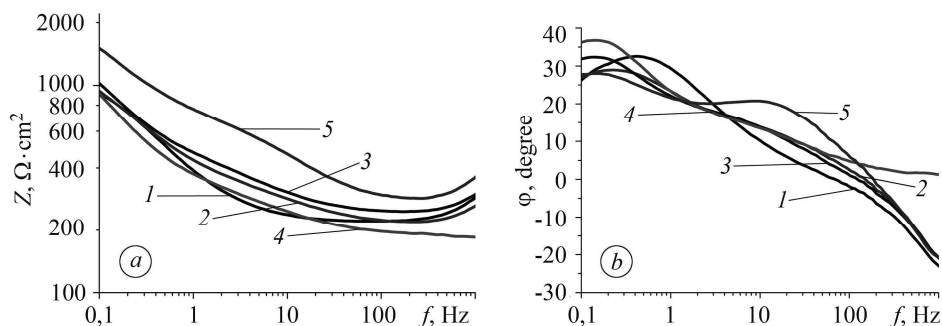


Рис. 2. Імпедансні залежності (а) та залежності фазового кута φ від частоти сталі 09Г2С (b) після 3 h експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіку (позначення див. рис. 1).

Fig. 2. Impedance dependences (a) and dependences of the phase angle φ of 09Г2С steel after 3 h exposure to 0.1% NaCl solution with different concentration of gum arabic (designations see Fig. 1).

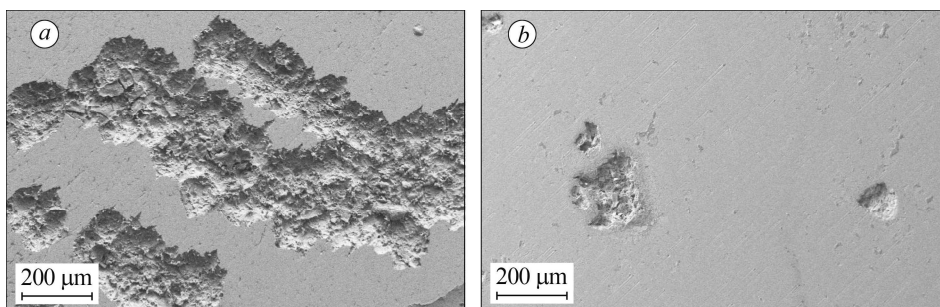


Рис. 3. СЕМ зображення поверхні сталі 09Г2С після 24 h експозиції у 0,1% розчині NaCl (a) та з 1 (b) і 2 g/l (c) гуміарабіку.

Fig. 3. SEM image of the 09Г2С steel surface after 24 h exposure to 0.1% NaCl solution (a), with 1 (b) and 2 g/l (c) of gum arabic.

Таблиця 2. Хімічний склад (wt.%) поверхні сталі 09Г2С після 24 h експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіку

C, g/l	C	O	Na	Si	Mn	Fe	Cl
0	3,65	17,68	0,64	0,51	1,00	76,52	–
1	8,80	28,11	1,64	0,25	0,65	59,82	0,72
2	16,84	20,14	0,85	0,35	0,60	61,21	–

Адсорбцію гуміарабіку на поверхні сталі оцінювали за лінійними ізотермами Ленгмюра, Фрейндліха та Фрумкіна (рис. 4) [9–11]. Ізотерму Ленгмюра описує рівняння

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C, \quad (2)$$

де C – концентрація інгібітора; θ – ступінь покриття поверхні; K_{ads} – константа рівноваги адсорбції [12]. Ізотерму Фрумкіна –

$$\log\left(C \frac{\theta}{1-\theta}\right) = 2,303 \log K_{\text{ads}} + 2\alpha\theta, \quad (3)$$

де α – коефіцієнт, що характеризує взаємодію в адсорбованому шарі (якщо $\alpha > 0$, існують сили притягання; якщо $\alpha < 0$ – сили відштовхування між молекулами інгібітора, адсорбованими на поверхні металу; якщо $\alpha = 0$ (тобто, без взаємодії), ізотерма стає еквівалентною ізотермі Ленгмюра) [13].

Ізотерму Фрейндліха [14, 15] –

$$\frac{\theta}{1-\theta} = C + K_{\text{ads}}. \quad (4)$$

Порівнюючи лінійність ізотерм адсорбції (R^2), ступінь якої повинен максимально наблизитися до одиниці, виявили, що найповніше її описує ізотерма Фрумкіна. За теорією Фрумкіна [13] гуміарабік адсорбується на сталі з утворенням моношару, де між молекулами інгібітора діють сили притягання ($\alpha > 0$).

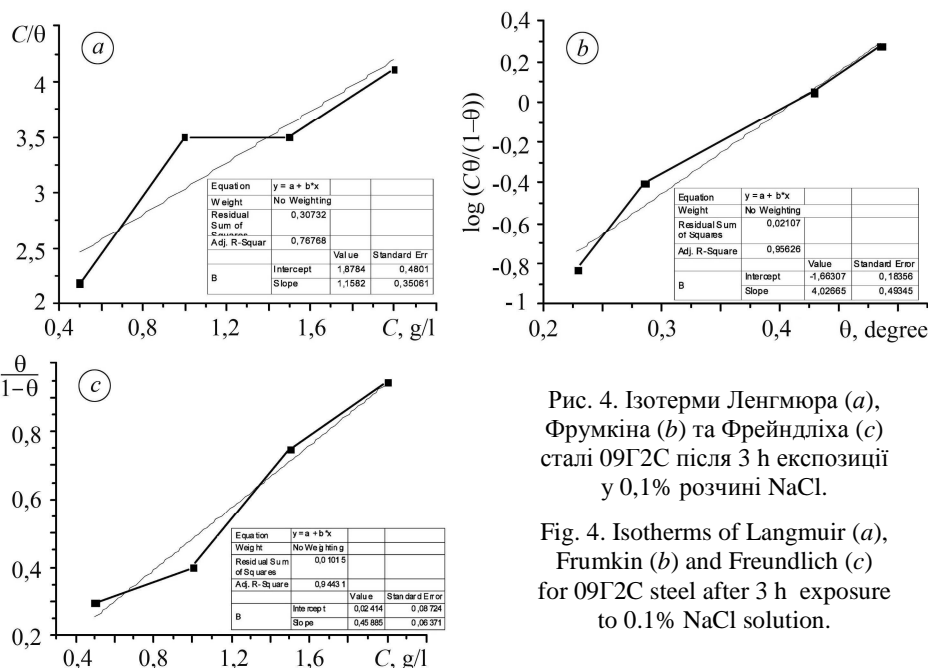


Рис. 4. Ізотерми Ленгмюра (а), Фрумкіна (b) та Фрейндліха (c) сталі 09Г2С після 3 h експозиції у 0,1% розчині NaCl.

Fig. 4. Isotherms of Langmuir (a), Frumkin (b) and Freundlich (c) for 09Г2С steel after 3 h exposure to 0.1% NaCl solution.

ВИСНОВКИ

Корозійна тривкість сталі 09Г2С в 0,1% розчині NaCl підвищується за інгібувальної дії гуміарабіку, максимально – за його концентрації 2 g/l. Це зумовлено адсорбцією молекул гуміарабіку на поверхні та утворенням на ній плівки зі задовільними бар’єрними властивостями. З підвищенням часу експозиції від 3 до 24 h ступінь захисту практично не змінюється (40%). Підтверджує формування на по-

верхні сталі в інгібованому середовищі захисної плівки суттєве збільшення вмісту елементів С та О, що знаходяться в молекулі гуміарабіку. Таким чином, гуміарабік здатний гальмувати корозію та перспективний для створення композицій з протикорозійними властивостями.

1. *Anjali P., Obot I., and Sanjay K. Sharma.* Use of natural gums as green corrosion inhibitors: an overview // *Int. J. Ind. Chem.* – 2015. – **6**. – P. 153–164.
2. *Ajayi O., Everitt N., and Voisey K.* Evaluation of inulin and aloe vera as green corrosion inhibitors for mild steel in 15% HCl. – European Federation of Corrosion Congress (Eurocorr 2016). – P. 65912.
3. *Gökhan G. D.* Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors // *Corr. Sci.* – 2011. – **53**, № 12. – P. 3873–3898.
4. *Corrosion inhibition of aluminium alloy by rhamnolipid biosurfactant derived from pseudomonas sp. PS-17 / I. Zin, V. Pokhmurskii, S. Korniy, O. Karpenko, S. Lyon, O. Khlopyk, and M. Tymus // Anti-Corrosion Methods and Materials.* – 2016. – **65**, № 6. – P. 517–527.
5. *Inhibition of the Corrosion of Carbon Steel by Xanthan Biopolymer / V. I. Pokhmurs'kyi, I. M. Zin', M. B. Tymus', S. A. Kornii, O. V. Karpenko, O. P. Khlopyk, and N. I. Korets'ka // Materials Science.* – 2020. – **55**, № 4. – P. 522–528.
6. *Townsend H.* Effects of alloying elements on the corrosion of steel in industrial atmospheres // *Corr.* – 2001. – **57**, № 6. – P. 497–501.
7. *Javadian S., Yousefi A., and Neshati J.* Synergistic effect of mixed cationic and anionic surfactants on the corrosion inhibitor behavior of mild steel in 3.5% NaCl // *Appl. Surf. Sci.* – 2013. – **285**. – P. 674–681.
8. *Inhibition of the corrosion of aluminum alloy in aqueous solution of ethylene glycol by the rhamnolipid biocomplex / I. M. Zin', V. I. Pokhmurs'kyi, O. P. Khlopyk, O. V. Karpenko, T. Ya. Pokyn'broda, S. A. Kornii, and M. B. Tymus' // Materials Science.* – 2020. – **55**, № 5. – P. 633–639.
9. *Shuduan Deng, Xianghong Li, and Hui Fu.* Two pyrazine derivatives as inhibitors of the cold rolled steel corrosion in hydrochloric acid solution // *Corr. Sci.* – 2011. – **53**, № 2. – P. 822–828.
10. *Ebenso E., Eddy N., and Odiongenyi A.* Corrosion inhibition and adsorption properties of methocarbamol on mild steel in acidic medium // *Portugaliae Electrochimica Acta.* – 2009. – **27**, № 1. – P. 13–22.
11. *Adsorption and corrosion inhibition of gnetum africana leaves extract on carbon steel / L. A. Nnanna, I. O. Owate, O. C. Nwadiuko, N. D. Ekekwe, and W. J. Oji // Int. J. of Mater. and Chemistry.* – 2013. – **3**, № 1. – P. 10–16.
12. *Alaneme K. K., Olusegun S. J., and Adelowo O. T.* Corrosion inhibition and adsorption mechanism studies of *Hunteria umbellata* seed husk extracts on mild steel immersed in acidic solutions // *Alexandria Eng. J.* – 2015. – **55**, № 1. – P. 673–681.
13. *Loto R. T.* Surface coverage and corrosion inhibition effect of *Rosmarinus officinalis* and zinc oxide on the electrochemical performance of low carbon steel in dilute acid solutions // *Results in Phys.* – 2018. – **8**. – P. 172–179.
14. *Adsorption and adsorption isotherm: application to corrosion inhibition studies of mild steel in 2 M HCl / F. Abeng, V. Idim, O. Obono, and T. Magu // World Sci. News.* – 2017. – **77**, № 2. – P. 298–313.
15. *Experimental and modeling studies of the effects of different nanoparticles on asphaltene adsorption / Mehdi Madhi, Amin Bemani, Amin Daryasafar, and Mohammad Reza Khosravi Nikou // Petroleum Sci. and Technol.* – 2017. – **35**, № 3. – P. 242–248.

Одержано 14.10.2021