

УДК 620.197

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ МЕТАЛІВ НА ОСНОВІ ПРИРОДНИХ ПОЛІМЕРІВ (ОГЛЯД)

С. А. КОРНІЙ¹, І. М. ЗІНЬ^{1,2}, М.-О. М. ДАНИЛЯК¹, Ю. Я. РІЗУН¹

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

² Національний університет "Львівська політехніка"

Проаналізовано перспективні екологічно безпечні інгібітори корозії на основі природних полімерів. Порівняно протикорозійну ефективність широкоживаних у промисловості біополімерів, зокрема хітину, крохмалю та інуліну, у різних корозивних середовищах. Описано основні методи досліджень інгібувальної дії природних полімерів на поверхні металів та сплавів, зокрема, гравіметрії, циклічної вольтамперометрії, електрохімічної імпедансної спектроскопії, ізотерм адсорбції, а також квантово-хімічні. Встановлено, що на ефективність інгібування корозії суттєво впливають концентрація полімерів, їх молекулярна маса та структура, а механізм захисту визначає адсорбція, спричинена полярними функціональними групами, через що блокується доступ корозивного середовища до поверхні металу. Порівняно захисні властивості натуральних камедей різного складу та основні механізми інгібування ними корозії вуглецевих сталей та алюмінієвих сплавів. Наведено результати протикорозійної дії інгібувальних синергічних композицій на основі природних полімерів, які характеризуються нададитивністю дії компонентів. Створення синергічних композицій – найдоцільніший спосіб поліпшити захисну дію полімерів, зменшити їх концентрацію та урізноманітнити застосування в корозивних середовищах.

Ключові слова: корозія, екологічно безпечні інгібітори корозії, природні полімери, полісахариди, синергічні композиції, адсорбція, ефективність інгібування.

The promising environmentally safe corrosion inhibitors based on natural polymers are analyzed. The anti-corrosion effectiveness of biopolymers widely used in industry, in particular, chitin, starch and inulin, in various corrosive environments is considered. The main methods of researching the inhibitory efficiency of natural polymers on the surface of metals and alloys are described, including gravimetry, cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy, adsorption isotherms, and quantum chemical approaches are described. It was established that the effectiveness of corrosion inhibition by polymers is influenced mainly by their concentration, molecular weight and structure, and the protection mechanism is generally caused by the adsorption due to the presence of polar functional groups in them, which causes the blocking of the corrosive medium access to the metal surface. The protective properties of natural gums and the main mechanisms of their inhibition of carbon steels and aluminum alloys corrosion are considered. The data on the anti-corrosion effect of inhibitory synergistic compositions based on natural polymers, which are characterized by the synergism of the components, are given. It is shown that the creation of synergistic compositions is an effective way to improve the protective effect of polymers, reduce their concentration and diversify applications in corrosive environments.

Keywords: corrosion, environmentally friendly inhibitors, natural polymers, polysaccharides, synergistic compositions, adsorption, inhibition efficiency.

Вступ. Одним з найпрактичніших та економічно вигідних методів послабити вплив корозивного середовища на металеві вироби є використання органічних та неорганічних сполук як інгібіторів корозії [1–3], які високо ефективні, але здебіль-

шого небезпечно для довкілля та людини. Наприклад, хромати, ртутні солі, свинцевий сурик, ціанамід свинцю проявляють поліпшені захисні властивості [4, 5], однак, їх використання в економічно розвинутих країнах поступово обмежують. Тому перспективно розробити безпечні замінники токсичних інгібіторів для надійного протикорозійного захисту металів [6–8].

Це можуть бути речовини на основі рослинної сировини. Натуральні продукти, зокрема рослинні екстракти, доступні на ринку та економічно вигідні. Вони ефективні, екологічно безпечні та розчинні [9–11], здатні накопичуватись у природній сировині та біологічно розкладатись без шкоди довкіллю. До таких речовин відносять екстракти на основі винограду чи абрикосів [12, 13], а також дубильну речовину – танін (екстракт з деревини), який утворює хелати, взаємодіючи з металевою підкладкою та продуктами корозії [14, 15]. Слід зазначити, що екологічно безпечні відходи промисловості і сільського господарства використовують як субстрати для вирощування мікроорганізмів і виробництва біосурфактантів, які можна також застосовувати як інгібітори корозії [16–19].

Органічні сполуки, зокрема полімери, які містяться в рослинній сировині, можуть адсорбуватись як фізично, так і хімічно на межі поділу середовище–метал та послаблювати корозійний вплив на металеву поверхню. Загальновідомо [2], що адсорбція (фізична або хемосорбція) органічних інгібіторів корозії на поверхні металу відбувається через їх полярний складник, тоді як неполярна частина (“хвіст” молекули) орієнтована і щільно упакована у напрямку, перпендикулярному до поверхні металу (рис. 1). Через таке розташування органічних молекул виникає захисний бар’єр на металі. Адсорбція органічних молекул інгібітора з довгими неполярними “хвостами” може сприяти збільшенню як товщини, так і ефективності такого бар’єра.

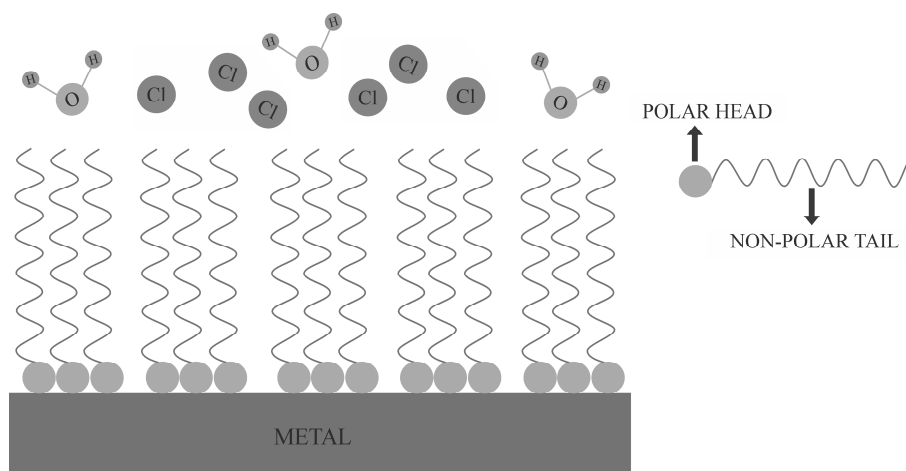


Рис. 1. Схема механізму інгібувальної дії органічних молекул.

Fig. 1. Scheme of the inhibitory mechanism of organic molecules.

Більшість інгібіторів корозії синтезують з дешевої сировини (відходів промисловості), сполуки якої містять гетероатоми в ароматичному або вуглецевому ланцюгу. Відомо, що гетероатоми O, N, S та P мають електронні донорно-акцепторні властивості, є активними центрами адсорбції на поверхні металу, а отже, можуть бути в складі сполук – інгібіторів корозії. Гетероатоми здатні віддавати електрони, а також через π -зв’язок зумовлюють їх взаємодію з порожніми d -орбіталами металу, забезпечуючи зв’язки між металом та захисним шаром.

Загалом інгібітори корозії на основі рослинної сировини повинні [2] підвищувати адсорбцію на металевій поверхні; послаблювати анодну та/або катодну

реакції; зменшувати швидкість дифузії реагентів біля поверхні металу; формувати суцільні захисні плівки.

До екологічно безпечних сполук з інгібувальними властивостями можна віднести природні полімери, зокрема целюлозу, крохмаль, хітозан, пектин, альгінат чи природні камеді, наприклад, гуарову, ксантанову, акації тощо. Полімери останнім часом привернули увагу [6, 20, 21], що пов'язано з низкою чинників [22]: вони дешеві і стійкі на поверхні металу у кислих середовищах, мають декілька центрів адсорбції, через свої функціональні групи утворюють комплекси з йонами металів, які на поверхні металу займають великі площі, формуючи плівку, яка захищає метал від корозійних агентів, присутніх у розчині. Посилити їх захисну дію можна також за допомогою синергізму, тобто, застосовуючи інгібувальні композиції з адитивною дією компонентів.

Мета огляду – продемонструвати нові інгібітори корозії на основі природних полімерів, методи їх досліджень, інгібувальну ефективність та механізм дії із урахуванням синергічних ефектів, а також виокремити основні переваги природних полімерів порівняно зі синергічними інгібіторами.

Методи оцінки інгібувальної ефективності природних полімерів. Під час досліджень використовували різні методики [1, 2]. Найчастіше їх інгібувальну дію (Z , %) оцінюють гравіметричним методом, вимірюючи початкову масу зразка до та після витримування у корозивному середовищі без інгібітора та з ним. Швидкість корозії K_m ($g/(m^2 \cdot h)$) та ефективність інгібування визначають так:

$$K_m = \Delta m / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де Δm – зміна маси ($\Delta m = m_1 - m_2$; m_1, m_2 – початкова маса зразка і маса після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, відповідно; S – площа зразка, m^2 ; τ – час витримки в корозивному середовищі, h ;

$$Z = \frac{K_{noninh} - K_{inh}}{K_{noninh}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

де K_{inh}, K_{noninh} – швидкість корозії з інгібітором та без.

Ефективність інгібування визначають також за результатами циклічної вольтамперометрії, яка полягає у вимірюванні струмів корозії (i_{corr}):

$$Z = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

де i_{corr}^{inh}, i_{corr} – струми корозії в присутності інгібітора та без нього.

В останні роки для визначення ефективності природних полімерів як інгібіторів корозії часто використовують електрохімічну імпедансну спектроскопію, визначаючи ємність подвійного електричного шару (C_{dl}) та опір перенесенню заряду металу (R_{ct}):

$$Z = \frac{1/R_{ct} - 1/R_{ct}^{inh}}{1/R_{ct}} \cdot 100\%, \quad (4)$$

де R_{ct}^{inh} і R_{ct} – опір (Ω) перенесенню заряду металу у присутності інгібітора та без.

Використовуючи значення Z , отримані методом циклічної вольтамперометрії чи електрохімічної імпедансної спектроскопії, розраховують ступінь покриття поверхні

$$\theta = Z/100, \quad (5)$$

за яким будують ізотерму адсорбції – інформативну характеристику для розуміння характеру взаємодії молекул інгібітора з поверхнею металевих підкладок. Для оцін-

ки адсорбції інгібіторів величину θ підставляють у математичні моделі, використовуючи лінійні ізотерми Ленгмюра, Фрейндліха, Тьомкіна, Фрумкіна тощо.

Для вивчення механізмів інгібування корозії металів природними полімерами, зокрема, визначення молекулярної структури сполук, їх електронної будови та реакційної здатності [23–25] застосовують також квантово-хімічні розрахунки.

Природні полісахариди для інгібування корозії металів. Інгібування ними корозії металів безпосередньо пов'язано з їх адсорбцією, через що блокується доступ корозійно-активних компонентів до поверхні металу. Адсорбцію полісахаридів зумовлюють функціональні групи, в основному, гідроксильні ($-\text{OH}$) та карбоксильні ($-\text{COOH}$) (табл. 1). Механізми протикорозійного захисту тут, очевидно, пов'язані з макромолекулярною масою полімерів, хімічним складом, а також геометричною та електронною структурами. Не останню роль відіграє і їх розчинність, яку можна поліпшити модифікацією молекул відповідними гідрофільними функціональними групами ($-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$ тощо). Найчастіше інгібування починається з витіснення полімерами гідратованої води, що призводить до специфічної адсорбції їх молекул на поверхні металу. Гетероатоми у функціональних групах посилюють взаємодію молекул полімерів та позитивно зарядженої поверхні металу, під час якої присутня і фізична, і хімічна адсорбція. Результати досліджень [22] свідчать, що більшість полімерів існує у вигляді полікатионів у кислому середовищі, де вони ефективні. Це ускладнює формування їх зв'язку із позитивно зарядженою металевою поверхнею. Тому слід очікувати, що аніони водного розчину із меншим ступенем гідратації спочатку адсорбуються на поверхні металу, створюючи надлишок негативного заряду на межі поділу та сприяючи подальшій адсорбції полікатионів за електростатичним механізмом. Більшість досліджень полімерів [26–28] вказують на фізичний механізм адсорбції. Деякі автори акцентують на механізмі хімічної адсорбції [29], який пояснюють існуванням молекул полімера у протонізованому вигляді у рівновазі з відповідними нейтральними складниками. Після адсорбції катіонних та нейтральних молекул з позитивно зарядженої поверхні металу витісняються молекули води, а також перерозподіляються електрони між електронною оболонкою гетероатомів і вакантними орбіталями металу.

У праці [29] як інгібітор корозії вуглецевої сталі досліджено хітин – найуживаніший поряд зі целюлозою азотовмісний полісахарид, який хімічно подібний до неї, лише замість гідроксильної групи OH^- на кожному кільці (мономері) розташована аміногрупа, в якій один з двох атомів водню замінений на ацетильну групу. Інгібувальну дію хітину підсилювали шляхом хімічної модифікації до фосфорильованого хітину (Р-хітин), щоб поліпшити його розчинність у водному середовищі і збільшити комплексоутворювальну здатність з йонами металів. Інгібування Р-хітину під час корозії вуглецевої сталі в нейтральному хлоридному середовищі вивчали у поєднанні з йонами Zn^{2+} та встановили, що інгібувальна ефективність такої композиції досягає 94,36%. Імовірний механізм інгібування спричинений взаємодією у водному середовищі Р-хітину та катіонів Zn^{2+} , які координуються через атоми N, O та P, утворюючи комплекси $[\text{Zn}^{2+}\text{-P-хітин}]$. Такий комплекс дифундує до поверхні металу та зв'язується з йонами Fe(III), формуючи біметалічний комплекс $[\text{Fe(III)}, \text{Zn(II)-P-хітин}]$, який покриває анодні ділянки металу. Крім цього, вільні йони Zn^{2+} дифундують до поверхні металу і реагують з йонами OH^- на катодних ділянках з утворенням Zn(OH)_2 .

Представником природних полімерів є крохмаль – полісахарид з глікозидними зв'язками, які хімічно з'єднують численні ланки глюкози. Він погано розчиняється у воді та спиртових розчинниках. Здатність крохмалю інгібувати корозію пов'язують з його молекулярною структурою, зокрема, з наявністю гідроксильних груп [21]. У праці [30] досліджували крохмаль у композиції з 2,6-дифеніл-3-

метилпіперидин-4-он для інгібування корозії маловуглецевої сталі в 1%-му розчині HCl. Встановили, що швидкість корозії сталі зменшується з підвищенням концентрації цих сполук, які синергетично її інгібують шляхом комбінованої молекулярної адсорбції на поверхні металу. Інгібування корозії суттєво посилюється з додаванням 0,2 mM 2,6-дифеніл-3-метилпіперидин-4-ону незалежно від температури та часу витримки.

Таблиця 1. Молекулярні структури найпоширеніших полісахаридів

<p>Гуміарабік</p>	<p>Хітин</p>
<p>Інулін</p>	<p>Ксантанова камедь</p>
<p>Крохмаль</p>	<p>Гуарова камедь</p>

У праці [31] вивчали інгібування корозії низьковуглецевої сталі інуліном у 0,5 M розчині H₂SO₄. Інулін – полімер, що складається з декількох залишків фруктози (від 10 до 36) у вигляді фуранози (β, D-фруктофуранози) і одного залишку глюкози у формі піранози (α, D-глюкопіранози), пов'язаних через β-2,1 глікозидні зв'язки. Максимальна протикорозійна його ефективність 78,16% за концентрації 1000 ppm. Адсорбцію цього біополімеру описує ізотерма Ленгмюра. Ефективність інгібування залежить від розчинення інуліну, яке відбувається повільно та у два етапи. На початковій стадії молекули розчинника дифундують у полімер, формуючи гель, а на другій – гель повільно розчиняється, що призводить до ут-

ворення інгібованого розчину. Під час такого двостадійного процесу молекули інуліну швидко адсорбуються на металевій поверхні.

Загалом розчинення полісахаридів значно впливає на їх інгібувальні властивості [32]. Залежно від природи полімеру може відбуватися лише перша стадія розчинення, що гальмує його адсорбцію. Повільне розчинення гелю та подальша адсорбція молекул можливі у полімері, який активно взаємодіє з розчинником.

Розчинення полімерів із сильним водневим зв'язком або зшитою кристалічністю в будь-якому розчиннику за звичайної температури малоімовірно. В таких полісахаридах його формування обмежене, а отже, слабка адсорбція.

Таким чином, природні полісахариди, які широко використовують у харчовій промисловості та екологічно безпечні, придатні для протикорозійного захисту металевій поверхні. Їх ефективність можна підвищити шляхом розроблення композицій з іншими речовинами, які можуть також збільшувати розчинність таких полімерів.

Натуральні камеді – ефективні екологічно безпечні інгібітори корозії.

Ще одним представником природних полімерів є камеді, що отримують з рослинної сировини та складаються зі сумішей полісахаридів, які часто під час гідролізу дають прості цукри – арабінозу, галактозу, манозу та глюкуронову кислоту. Залежно від складу камеді можуть розчинятися у воді або поглинати її, утворюючи гелі. Їх часто використовують у харчовій та фармацевтичній промисловостях.

Інгібувальні властивості камедей зумовлені такими причинами [8, 33, 34]: маючи функціональні групи, вони утворюють комплекси з йонами металів, які займають велику площу поверхні та захищають його від корозійно-активних йонів; складники камедей, зокрема арбіногалактан, сахароза, олігосахариди, глюкотеїн, містять атоми кисню та азоту, які є центрами адсорбції; більшість камедей мають функціональні карбоксильні групи $-COOH$, які можуть збільшити частку перенесеного заряду, а отже, полегшити інгібування через адсорбцію.

У праці [33] досліджували інгібувальну дію гуарової камеді (ГК) для захисту алюмінію у хлоридній кислоті. ГК – природний полімер, який отримують екстракцією з насіння гуари. Це високомолекулярний полісахарид, що складається в основному з мономерних одиниць d-манопіранози, приєднаних одна до одної через β -зв'язок (1 \rightarrow 4) з бічною гілкою, що складається з єдиної α -d-галактопіранози, пов'язаної з манозною одиницею по α - (1 \rightarrow 6) зв'язках. Встановили, що ефективність інгібування ГК зростає зі збільшенням її концентрації та часу занурення, але зменшується зі підвищенням температури корозивного середовища. Вона є інгібітором змішаного типу, що суттєвіше впливає на катодну реакцію. Виявили, що адсорбційна поведінка камеді підпорядковується ізотермі Темкіна, а розрахункові значення стандартної вільної енергії адсорбції вказують на її фізичну природу.

У праці [35] вивчали інгібувальну дію ксантанової камеді (КК) для захисту алюмінію у 1 М розчині хлоридної кислоти. КК – високомолекулярний мікробний полісахарид з целюлозною основою, який виробляють бактерії *Xanthomonas Campestris* [36]. Встановили, що ефективність інгібування зростає до 69,05% зі збільшенням концентрації камеді до 5 г/л. Виявили, що адсорбція КК на алюмінієвій поверхні відповідає ізотермам Темкіна та Ель-Аваді. Вона – перспективний інгібітор корозії сталі також у нейтральних середовищах [36], однак, для її застосування у середовищах з високою концентрацією хлоридів необхідний співсинергіст [37–39].

До речовин із поліпшеними інгібувальними властивостями слід віднести гуміарабік (камедь акації) – природний полімер, отриманий з різних видів дерев акації [40, 41]. Він є розгалуженим слабокислим складним полісахаридом, який містить залишки арабінози, рамнози, галактози та глюкуронової кислоти з лан-

цюгом зі 1,3 зв'язаних β -D-галактопіранозильних одиниць [42]. Встановили [40], що гуміарабік працює як інгібітор корозії змішаного типу вуглецевої сталі у пластовій воді. Його ефективність 94,0% за концентрації 5 г/л.

У праці [43] досліджували інгібувальний вплив гуміарабіку на корозію трубопровідної сталі API 5L X42 у 1 М розчині HCl. Електрохімічні випробування засвідчили, що ефективність інгібування ним становить понад 92% за концентрації 2 г/л. Фізична адсорбція гуміарабіку на поверхні цієї сталі підпорядкована ізотермі Ленгмюра. Його інгібувальну активність пояснюють амфіфільною природою, оскільки полісахаридні фракції добре розчиняються у воді, містять гідроксильну (-OH) та карбоксильну (-COOH) функціональні групи, тоді як розгалужені вуглеводневі ланцюги створюють гідрофобний бар'єр.

Подібні результати отримали для сталі 09Г2С в 0,1% розчині NaCl [44]. Встановили, що гуміарабік зменшує густину струму корозії і максимально ефективний за концентрації 2 г/л (рис. 2). З подальшим її ростом до 2,5 г/л густина струму корозії зростає, що може бути результатом десорбції гуміарабіку зі сформованої пасивної плівки на поверхні шляхом утворення розчинних комплексів з залізом. Електрохімічна корозія сталі у досліджуваному середовищі із гуміарабіком відбувається за змішаного контролю.

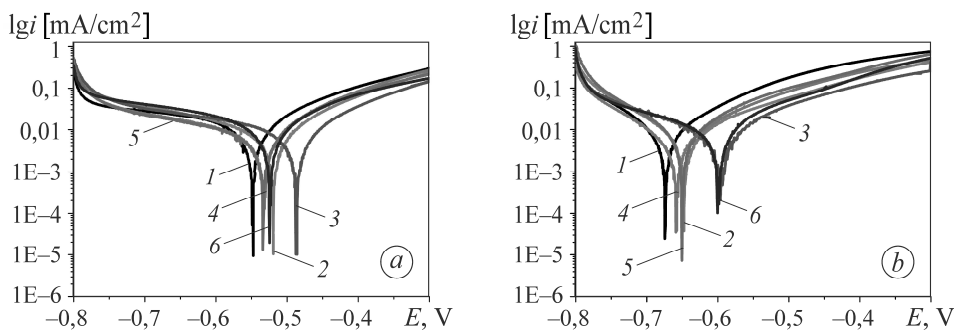


Рис. 2. Поляризаційні криві сталі 09Г2С після 3 (а) та 24 h (b) експозиції у 0,1% розчині NaCl з різною концентрацією гуміарабіку (г/л): 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1; 4 – 1,5; 5 – 2; 6 – 2,5 [44].

Fig. 2. Polarization curves of 09Г2С steel after 3 (a) and 24 h (b) exposure to a 0.1% NaCl solution with different concentrations of gum arabic (g/l): 1 – 0; 2 – 0.5; 3 – 1; 4 – 1.5; 5 – 2; 6 – 2.5 [44].

Таким чином, природні камеді проявляють інгібувальні властивості, зумовлені гідрофобним та гідрофільним складниками в їх молекулі. Гідрофільний може адсорбуватися на поверхні металу через гідроксильні та карбоксильні функціональні групи, а гідрофобний сприяє потовщенню плівки, через що поліпшується ізолювання металевої поверхні від середовища.

Синергічні інгібувальні композиції на основі природних полімерів. Перспективний напрям розроблення нових інгібіторів у різних середовищах – створення вискоєфективних синергічних інгібувальних композицій з нададитивною дією компонентів [45, 46], в яких синергізм виникає в результаті взаємодії їх компонентів або внаслідок реакції інгібітора із складником корозивного середовища.

Загалом під час інгібування природними полімерами корозії металу розрізняють міжмолекулярний синергізм, який реалізується у комбінаціях катіонних та аніонних молекул, та внутрішньомолекулярний – під час застосування молекул, які містять одночасно катіонні та аніонні функціональні групи [47, 48]. Враховуючи припущення про адсорбційний механізм їх дії, ефекти синергізму пояснюють високими, близькими до граничних, ступенями заповнення поверхні металу. Це можливо через взаємне притягання різнойменно заряджених угруповань в їх адсорбційному шарі, що сприяє сильному гальмуванню анодної, катодної або

обох електродних реакцій [45]. Таким чином, синергізм можна розглядати як ефективний спосіб поліпшити захисну дію інгібітора, щоб зменшити концентрацію та урізноманітнити його застосування у корозивних середовищах [46].

У праці [49] досліджували екологічно безпечну синергічну композицію на основі прополісу, таніну, бензоату натрію і крохмалю, яка гарантує тривалий протикорозійний захист сталі у 0,51 М розчині NaCl. Внаслідок її застосування на поверхні сталі утворюється захисний шар з оксидів заліза, модифікований інгібітором, а ефективність захисту від корозії досягає 95%.

У праці [50] вивчали інгібування корозії синергічною композицією гуміарабіку та камеді кешью на низьковуглецевій сталі. Встановили, що ця композиція за співвідношення цих сполук 1:1 інгібує корозію сталі в 0,1 М розчині H_2SO_4 як за кімнатної температури, так і підвищеної (333 К) і є альтернативною заміною токсичних синтетичних інгібіторів. Виявили, що фізичну адсорбцію описує ізотерма Ленгмюра, що підтверджують значення її вільної енергії, яка становить – 16,47 і – 15,61 kJ/mol при $T = 303$ і 333 К, відповідно.

Інгібувальна дія КК синергетично посилюється з додаванням незначної кількості поверхнево-активних речовин (ПАР) – додецилсульфату натрію та цетилпіридинію хлориду [51]. КК у поєднанні з ними є інгібувальною композицією змішаного типу з переважальним анодним ефектом. З додаванням 5 mg/l ПАР за різної концентрації КК її інгібувальна ефективність значно поліпшується. Інгібувальний ефект додецилсульфату натрію чіткіший, ніж цетилпіридинію хлориду. Встановили, що адсорбція композиції на поверхні вуглецевої сталі відповідає ізотермі Ленгмюра. З підвищенням температури вона послаблюється, що свідчить про фізичну адсорбцію КК на сталевій поверхні.

У праці [52] досліджували композицію КК та калію натрію тартрату (КНТ) для захисту вуглецевої сталі у 0,1% розчині NaCl. Виявили її високі захисні характеристики, зокрема, модуль імпедансу сталі в хлоридному розчині зріс до $5000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (рис. 3). При цьому ступінь захисту перевищував 90%. Встановили, що досліджуваній інгібіторній системі найбільше відповідає ізотерма Ленгмюра (рис. 4).

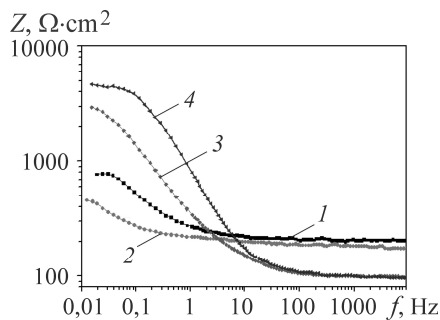


Рис. 3. Fig. 3.

Рис. 3. Імпедансні залежності вуглецевої сталі після експозиції впродовж тижня:

- 1 – неінгібований 0,1% розчин NaCl; 2 – 0,1 % NaCl + 0,5 g/l КНТ;
- 3 – 0,1 % NaCl + 2 g/l КК; 4 – 0,1 % NaCl + 2 g/l КК + 0,5 g/l КНТ [52].

Fig. 3. Impedance dependences of carbon steel after a week exposure:

- 1 – uninhibited 0.1% NaCl solution; 2 – 0.1% NaCl + 0.5 g/l CNT;
- 3 – 0.1% NaCl + 2 g/l CC; 4 – 0.1% NaCl + 2 g/l CC + 0.5 g/l CNT [52].

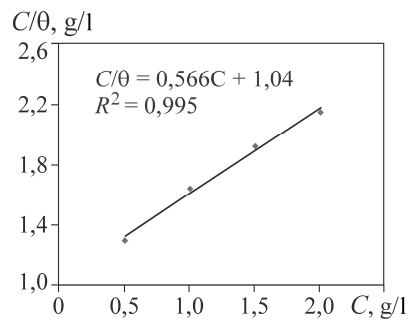


Рис. 4. Fig. 4.

Рис. 4. Ізотерма Ленгмюра інгібіторної композиції КК+КНТ (за співвідношення 1:1) на вуглецевій сталі в хлоридвмісному середовищі [52].

Fig. 4. Langmuir isotherm of the inhibitor composition KK+CNT (at a ratio of 1:1) for carbon steel in a chloride-containing medium [52].

Визначальну роль в адсорбції компонентів композиції КК+КНТ на сталі відіграють карбоксилатні функціональні групи ($R-COO^-$), на двох атомах кисню яких зосереджується електричний заряд молекули. Гідроксильні групи КК також можуть взаємодіяти з поверхнею металу, внаслідок чого в інгібованому корозивному середовищі на сталі утворюється адсорбційний шар, який витісняє з її поверхні хлориди та молекули води. Захисну дію суміші КК та КНТ у розчині хлориду можуть зумовлювати також одинарні або подвійні комплекси з катіонами заліза [52].

Для підсилення інгібувальної дії гуарової камеді (ГК) на поверхні алюмінієвого сплаву використовували сегнетову сіль (СС) [53]. Виявили (рис. 5), що модуль імпедансу дюралюмінієвого сплаву за частоти струму 0,1 Hz після 24 h витримки у хлоридовмісному корозивному середовищі, інгібованому 4 g/l ГК, становив $\sim 4800 \Omega \cdot \text{cm}^2$. При цьому ступінь захисту металу не перевищував 53%. Водночас композиція ГК+СС мала високі протикорозійні характеристики, зокрема, модуль імпедансу дюралюмінієвого сплаву в інгібованому нею хлоридному розчині зріс до $20500 \Omega \cdot \text{cm}^2$, що відповідає ступеню захисту 91%.

Рис. 5. Імпедансні залежності сплаву Д16Т після експозиції 24 h: 1 – неінгібований 0,1% NaCl; 2 – 0,1% NaCl + 4 g/l ГК; 3 – 0,1% NaCl + 4 g/l СС; 4 – 0,1 % NaCl + по 2 g/l ГК та СС [51].

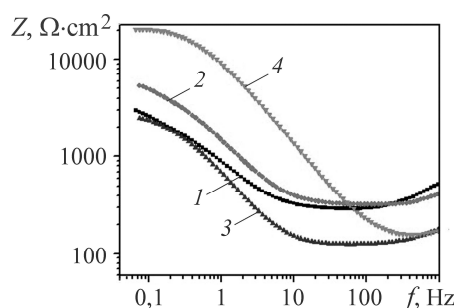


Fig. 5. Impedance dependences of D16T alloy after 24 h exposure: 1 – uninhibited 0.1% NaCl; 2 – 0.1% NaCl + 4 g/l GK; 3 – 0.1% NaCl + 4 g/l SS; 4 – 0.1% NaCl + 2 g/l each of GK and SS [51].

За результатами поляризаційних досліджень найнижчий струм корозії дюралюмінієвого сплаву після експозиції 7 days у корозивному розчині, інгібованому композицією ГК+СС (i_{corr} зменшився \approx в 5,7 рази порівняно з контрольним 0,1% розчином NaCl) (табл. 2). Потенціал вільної корозії зразків сплаву в інгібованих розчинах змістився у бік від'ємних значень, що може вказувати на інтенсивніше падіння швидкості катодної реакції корозії металу, ніж анодної.

Таблиця 2. Корозійно-електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після 7 days витримки в інгібованому хлоридовмісному середовищі

Середовище	$I_{\text{corr}} \cdot 10^{-3}, \text{ mA/cm}^2$	$E, \text{ mV}$
0,1% NaCl	8,5	-672
0,1% NaCl + 4 g/l ГК	2,4	-783
0,1% NaCl + 4 g/l СС	4,3	-749
0,1% NaCl + 2 g/l ГК + 2 g/l СС	1,5	-825

Як свідчать результати електрохімічних досліджень та рентгенівського енергодисперсійного мікроаналізу, на поверхні сплаву Д16Т у корозивному розчині, інгібованому композицією ГК+СС, формується адсорбційна плівка, яка його ефективно захищає. Отже, сумісно використовуючи природний гуаровий полісахарид та сегнетву сіль, можна надійно захистити сплав Д16Т від корозії у 0,1% розчині NaCl. Ця композиція володіє синергізмом, а також поліпшує протикорозійні властивості оксидної плівки, яка формується на сплаві на стадії реласивації, тому перспективна для застосування в умовах трибокорозії.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що природні полімери, зокрема натуральні камеді, є перспективними матеріалами з поліпшеними інгібувальними властивостями, які потребують комплексних досліджень в інгібувальних синергічних композиціях. Нові інгібувальні екологічно безпечні композиції на основі природних полімерів в поєднанні з компонентами-синергістами дадуть можливість замінити шкідливі для навколишнього середовища інгібітори корозії. Через синергізм дії компонентів композиції зменшується концентрація, а отже, знижується вартість продукту та екологічне навантаження на довкілля. Результати досліджень ефективності природних полімерів як інгібіторів корозії свідчать про значні перспективи для створення нових екологічно безпечних композицій на їх основі.

1. *Viswanathan S. S., and Saviour A. U.* Corrosion Inhibitors in the Oil and Gas Industry. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2020. – 464 p. DOI: 10.1002/9783527822140
2. *Hart E.* Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications. – New York: Nova Sci. Publ. Inc., Hauppauge, 2016. – 174 p.
3. *Gece G.* Drugs: A review of promising novel corrosion inhibitors // *Corr. Sci.* – 2011. – **53**, № 12. – P. 3873–3898.
4. *Reviews on corrosion inhibitors: A short view / P. B. Raja, M. Ismail, S. Ghoreishiamiri, J. Mirza, M. C. Ismail, S. Kakooei, and A. A. Rahim // Chemical Eng. Communications.* – 2016. – **203**, № 9. – P. 1145–1156.
5. *Zehra S., Mobin M., and Aslam J.* Chromates as Corrosion Inhibitors // *Inorganic Anticorrosive Materials.* – 2022. – Chapter 13. – P. 251–268. DOI:10.1016/B978-0-323-90410-0.00014-3
6. *Sabirmeeza A. Ali F., Geethanjali R., and Subhashini S.* Polymeric corrosion inhibitors for iron and its alloys: A review // *Chemical Eng. Communications.* – 2015. – **202**, № 2. – P. 232–244.
7. *Raja P. B. and Sethuraman M. G.* Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review // *Mat. Letters.* – 2008. – **62**, № 1. – P. 113–116.
8. *Anjali P., Obot I. B., and Sanjay K. S.* Use of natural gums as green corrosion inhibitors: An overview // *Int. J. of Industrial Chemistry.* – 2015. – **6**. – P. 153–164.
9. *Shahiniac M. H., Ramezanzadeha B., and Mohammadloob E. H.* Recent advances in biopolymers/carbohydrate polymers as effective corrosion inhibitive macro-molecules: A review study from experimental and theoretical views // *J. of Molecular Liquids.* – 2021. – **325**. – Articles number: 115110.
10. *Umoren S. A.* Polymers as corrosion inhibitors for metals in different media – A review // *The Open Corr. J.* – 2009. – **6**, № 2. – P. 175–188. DOI: 10.2174/1876503300902010175
11. *Protection against corrosion of aluminum alloy in marine environment by Lawsonia inermis / H. M. Hajar, F. Zulkifli, M. G. Mohd Sabri, and W. B. Wan Nik // Int. J. of Corr.* – 2016. – **1**. – P. 1–5. | <https://doi.org/10.1155/2016/4891803>
12. *Determination of the chemical composition of the extract of apricot pomace (Prunus armeniaca L.) / V. Vorobyova, A. Shakun, O. Chygyrynets', and M. Skiba // Chem. Techn.* – 2019. – **13**, № 3. – P. 391–398.
13. *Vorobyova V.* A comprehensive study of grape pomace extract and its active components as effective vapour phase corrosion inhibitor of mild steel // *Int. J. of Corr. and Scale Inhibition.* – 2018. – **7**, № 2. – P. 185–202.
14. *Slobodyan Z. V., Zin I. M., and Korniy S. A.* New environment friendly corrosion inhibitor based on plant extracts and technology of chemical cleaning of thermal power equipment with its use // *Sci. and Innovation.* – 2021. – **17**, № 2. – P. 15–24.
15. *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, and Y. M. Khaburs'kyi // Materials Science.* – 2015. – **50**, № 5. – P. 58–66.
16. *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.

17. *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*. – 2018. – **6**, № 6. – P. 517–527.
18. *Rhamnolipid as an eco-friendly corrosion inhibitor for microbiologically influenced corrosion* / Zhong Li, Mingyue Sun, Xinyi Yuan, and Zhenqtao Li // *Corr. Sci.* – 2022. – **204**. – Articles number: 110390. DOI: 10.1016/j.corsci.2022.110390
19. *Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media* / V. I. Pokhmurs'kyi, O. V. Karpenko, I. M. Zin', M. B. Tymus', and H. H. Veselivs'ka // *Materials Science*. – 2014. – **50**, № 3. – P. 448–453.
20. *Tiu B. D. and Advincula R. C. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: design principles and mechanism* // *Reactive Functional Polymers*. – 2015. – **95**. – P. 25–45.
21. *Umoren S. A. and Eduok U. M. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review* // *Carbohydrate Polymers*. – 2016. – **140**. – P. 314–341.
22. *Umoren S. A. and Solomon M. M. Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors: A review* // *The Open Mat. Sci. J.* – 2014. – **8**. – P. 39–54.
23. *Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies* // *Corr. Sci.* – 2008. – **50**, №11. – P. 2981–2992.
24. *Taylor Ch. and Marcus P. Molecular Modeling of Corrosion Processes* // *Sci. Development and Eng. Appl.* – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2015. – 272 p.
25. *Quantum-chemical analysis of the electronic structures of inhibiting complexes of rhamnolipid with metals* / S. Kornii, V. Pokhmurs'kyi, V. Kopylets', I. Zin', and N. Chervins'ka // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 5. – P. 609–619.
26. *Inhibitive and adsorption behavior of carboxymethyl cellulose on mild steel corrosion in sulphuric acid solution* / M. Solomon, S. Umoren, I. Udousoro, and A. Udoh // *Corr. Sci.* – 2010. – **52**, № 4. – P. 1317–1325.
27. *Hassan R. and Zaaafarany I. Kinetics of corrosion inhibition of aluminum in acidic media by water-soluble natural polymeric pectates as anionic polyelectrolyte inhibitors* // *Materials Science*. – 2013. – **6**, № 6. – P. 2436–2451.
28. *Physicochemical studies of glucose, gellan gum, and hydroxypropyl cellulose – inhibition of cast iron corrosion* / V. Rajeswari, D. Kesavan, M. Gopiraman, and P. Viswanathamurthi // *Carbohydr. Polymers*. – 2013. – **95**, № 1. – P. 288–294.
29. *Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan* / S. Umoren, M. Banera, T. Alonso-Garcia, C. Gervasi, and M. Mirifico // *Cellulose*. – 2013. – **20**. – P. 2529–2545.
30. *Brindha T., Mallika J., and Sathyanarayana M. Synergistic effect between starch and substituted piperidin-4-one on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium* // *J. of Mat. and Env. Sci.* – 2015. – **6**. – P. 191–200.
31. *Adsorption characteristics of Iota-carrageenan and Inulin biopolymers as potential corrosion inhibitors at mild steel/sulphuric acid interface* / N. Gowraraju, S. Jagadeesan, K. Ayyasamy, L. Olasunkanmi, E. Ebenso, and S. Chitra // *J. of Molecular Liquids*. – 2017. – **232**. – P. 9–19.
32. *Tiu B. and Advincula R. Polymeric corrosion inhibitors for the oil and gas industry: design principles and mechanism* // *Reactive Functional Polymers*. – 2015. – **95**. – P. 25–45.
33. *Gum as an eco-friendly corrosion inhibitor for pure aluminium in 1M HCl solution materials* / G. Palumbo, K. Berent, E. Proniewicz, and J. Banaś Guar // *Materials*. – 2019. – **12**, № 16. – P. 2620.
34. *Abdallah M. Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions* // *Portugaliae Electrochimica Acta*. – 2004. – **22**. – P. 161–175.
35. *Corrosion protection of carbon steel by a composition based on natural polysaccharide* / S. A. Korniy, I. M. Zin, M. B. Tymus, O. P. Khlopyk, and M.-O. M. Danyliak // *Materials Science*. – 2021. – **56**, № 5. – P. 602–607.
36. *Effect of Xanthan gum on the corrosion protection of aluminium in HCl medium* / I. Arukalam, Alaohuru C., K. Ugbo, K. Jideofor, P. Ehirim, and I. Madufor // *Int. J. of Adv. in Res. & Techn.* – 2014. – **3**, № 3. – P. 5–16.
37. *Kumar K. V. and Appa Rao B. V. Phosphorylated xanthan gum, an environment-friendly, efficient inhibitor for mild steel corrosion in aqueous 200 ppm NaCl* // *Materialstoday: Proc.* – 2019. – **15**, Part 1. – P. 155–165. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.038>

38. Green corrosion inhibitor of β -cyclodextrin modified xanthan gum for X80 steel in 1 M H_2SO_4 at different temperature / Y. Cao, Ch. Zou, Ch. Wang, W. Chen, H. Liang, and Sh. Lin // *J. of Molecular Liquids*. – 2021. – **341**. – Article number: 117391. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117391>
39. 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.
40. Gum Arabic as corrosion inhibitor in the oil industry: experimental and theoretical studies / Ch. Shen, V. Alvarez, J. Koenig, and J-L. Luo // *Corr. Eng., Sci. and Techn.* – 2019. – **54**, № 5. – P. 444–454.
41. Gum arabic as a potential corrosion inhibitor for aluminium in alkaline medium and its adsorption characteristics / S. Umoren, I. Obot, E. Ebenso, P. Okafor, O. Ogboobe, and E. Oguzie // *Anti-Corrosion Methods and Materials*. – 2006. – **53**, № 5. – P. 277–282.
42. Modified gum arabic cross-linked gelatin scaffold for biomedical applications / P. Sarika, K. Cinthya, A. Jayakrishnan, P. Anilkumar, and N. Rachel // *Mat. Sci. and Eng.* – 2014. – **43**, № 1. – P. 272–279.
43. Bentrak H., Rahali Y., and Chala A. Gum Arabic as an eco-friendly inhibitor for API 5L X42 pipeline steel in HCl medium // *Corr. Sci.* – 2014. – **82**. – P. 426–431.
44. Даниляк О.-М., Пізун Ю. Гуміарабік як екологічно безпечний інгібітор для захисту сталі 09Г2С від корозії у нейтральному середовищі // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2022. – **58**, № 1. – P. 46–51.
45. Development and optimization of synergistic compositions for the corrosion protection of steel in neutral and acid media / V. M. Ledovs'kykh, Yu. P. Vyshnevs'ka, I. V. Brazhnyk, and S. V. Levchenko // *Materials Science*. – 2017. – **52**, № 5. – P. 634–642.
46. Saviour Umoren A. and Moses Solomon M. Synergistic corrosion inhibition effect of metal cations and mixtures of organic compounds: A review // *J. of Env. Chemical Eng.* – 2017. – **5**, № 1. – P. 246–273.
47. Umoren S., Li Y., and Wang F. Electrochemical study of corrosion inhibition and adsorption behavior for pure iron by polyacrylamide in H_2SO_4 : synergistic effect of iodide ions // *Corr. Sci.* – 2010. – **52**, № 5 – P. 1777–1786.
48. Synergistic effect of polyaspartic acid and iodide ion on corrosion inhibition of mild steel in H_2SO_4 / B. Qian, J. Wang, M. Zheng, and B. Hou // *Corr. Sci.* – 2013. – **75**. – P. 184–192.
49. Božović S., Martinez S., and Grudić V. A Novel environmentally friendly synergistic mixture for steel corrosion inhibition in 0.51 M NaCl // *Acta Chimica Slovenica*. – 2019. – **66**. – P. 112–122.
50. Ebuka Arthur D. Computational and experimental study on corrosion inhibition potential of the synergistic 1:1 combination of Arabic and cashew gums on mild steel // *Petroleum Res.* – 2020. – **5**, № 2. – P. 170–180.
51. Mobin M. and Rizvi M. Inhibitory effect of xanthan gum and synergistic surfactant additives for mild steel corrosion in 1 M HCl // *Carbohydr. Polymers*. – 2016. – **136**. – P. 384–393.
52. Steel corrosion inhibition by microbial polysaccharide and tartrate mixture / S. Korniy, I. Zin, M. Tymus, O. Khlopyk, and M. Holovchuk // *J. of Bio- and Tribo-Corr.* – 2022. – **8**. – P. 6.
53. Інгибування корозії алюмінієвого сплаву композицією гуарової камеді та сегнетової солі / М. Тимусь, І. Зінь, О. Хлопик, В. Похмурський, М. Головчук, С. Корній // *Фіз.-хім. механіка матеріалів*. – 2021. – **57**, № 5. – С. 73–82.

Одержано 15.06.2022