

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ КОМПОЗИЦІЄЮ ГУАРОВОЇ КАМЕДІ ТА КАЛІЮ СОРБАТУ

О. П. ХЛОПИК¹, І. М. ЗІНЬ^{1,2}, М. Б. ТИМУСЬ¹,
М. Я. ГОЛОВЧУК¹, О. С. КАЛАХАН³

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

² Національний університет "Львівська політехніка";

³ Львівський національний університет природокористування

Встановлено високу ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву в 0,1% розчині хлориду натрію композицією гуарової камеди та сорбату калію. На поверхні зразків металу виявлено утворення органічної плівки. Ступінь захисту металу від корозії цією інгібіторною композицією становить більше 90%. Результати дослідження можна використати для розроблення екологічно безпечних "зелених" інгібіторів корозії алюмінієвих сплавів з відновлюваної рослинної сировини.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, інгібування корозії, хлоридовмісне середовище, гуарова камедь, сорбат калію.

High efficiency of corrosion inhibition of aluminum alloy in a 0.1% NaCl solution by the composition of guar gum and potassium sorbate was established. The formation of an organic adsorption film was found on the surface of the metal samples. The degree of metal protection against corrosion by this inhibitory composition is more than 90%. The results of the research can be used for the development of eco-friendly "green" corrosion inhibitors of aluminum alloys from renewable plant materials

Keywords: aluminium alloy, corrosion inhibition, chloride solution, guar gum, potassium sorbate.

Вступ. Сплави Al–Cu–Mg широко застосовують у авіаційній, автомобільній, залізничній, суднобудівній та будівельній галузях промисловості завдяки їх низькій густині та високій міцності. Однак вони схильні до локальної корозії, викликані відмінностями електрохімічних властивостей інтерметалічних включень і алюмінієвої матриці сплаву. Інгібітори корозії є одним з найефективніших засобів протикорозійного захисту алюмінієвих сплавів. Більшість традиційних інгібіторів, одержаних методом хімічного синтезу, є токсичними, забруднюють навколишнє середовище, їх важко утилізувати. Їхньою альтернативою можуть бути екологічно безпечні "зелені" інгібітори корозії з рослинної сировини, зокрема природні полісахариди [1, 2]. Встановлено, що гуарова камедь (ГК) – природний водорозчинний неіоногенний полісахарид, екстрагований із насіння рослини гуару *Cyamopsis tetragonolobus*, ефективно сповільнює корозію сталі в кислому середовищі [3]. Однак у хлоридному середовищі ефективність інгібування корозії металу цим біополімером недостатня [4].

Відомо [5], що речовини, які можуть утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами металів, синергічно підвищують ефективність інгібування корозії деякими природними та синтетичними полімерами. Зокрема, дослідження корозії алюмінієвого сплаву в нейтральному середовищі показали [6], що захис-

ний ефект гуарової камеді суттєво посилюється за додавання в корозивний розчин невеликої кількості калію натрію тартрату.

Також показано [7, 8], що калієва сіль сорбінової кислоти (КС) є ефективним інгібітором корозії міді в нейтральних водних розчинах. Захист міді сорбатом досягається через утворення змішаного шару оксиду міді, гідроксиду міді та сорбату міді (II) на поверхні металу [7]. Припускають, що сорбат через свою карбоксильну групу взаємодіє з катіонами Cu^{2+} , утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на локальних катодних ділянках алюмінієвого сплаву.

Мета роботи – дослідити можливість підвищення захисної дії гуарової камеді на алюмінієвому сплаві в нейтральному хлоридовмісному середовищі додаванням калієвої солі сорбінової кислоти.

Методика досліджень та матеріали. Досліджували зразки із алюмінієвого сплаву Д16Т у стані постачання з таким хімічним складом (mass%): 90,8...94,7 Al; 3,8...4,9 Cu; 1,2...1,8 Mg; 0,3...0,9 Mn; 0,5 Si; до 0,5 Fe; до 0,3 Zn за ГОСТ 4784-97. Для виокремлення робочої частини площею 1 cm^2 зразки запресовували у фторопласт, шліфували та знежирювали етиловим спиртом.

Корозивним середовищем слугував 0,1%-ий розчин натрію хлориду, в який додавали як інгібітори корозії природний полісахарид – гуарову камедь та калієву сіль сорбінової кислоти – сорбат калію ($\text{CH}_3(\text{CH})_4\text{COOK}$). Для інгібування середовища використовували ці сполуки як окремо, так і їх композиції зі сталою сумарною концентрацією 2 g/l . Досліджували за кімнатної температури без перемішування середовища.

Імпедансні вимірювання здійснювали з допомогою потенціостата VersaSTAT 3 (AMETEK Scientific Instruments) за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот $10000...0,01 \text{ Hz}$. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 mV . Використовували триелектродну комірку, яка складалася з насиченого хлоридсрібного електрода порівняння, платинового допоміжного та робочого – досліджуваного зразка. Для керування роботою потенціостата використовували програму Versa Studio.

Для розрахунку параметрів імпедансу алюмінієвого сплаву після 3 h витримки в досліджуваних розчинах використали програму EIS Spectrum Analyser [9] та електричну еквівалентну схему, зображену на рис. 1, де R_s – опір корозивного середовища; Q_f та Q_{dl} – ємності захисної поверхневої плівки на сплаві та електричного подвійного шару на металі, виражені через елемент сталої фази, відповідно; R_f – опір поверхневої плівки; R_{ct} – опір переносу заряду металу. Елемент сталої фази використали в розрахунках замість ємності, щоб врахувати вплив на експериментальні результати гетерогенності поверхні металу та неідеальної ємнісної поведінки захисної плівки [10].

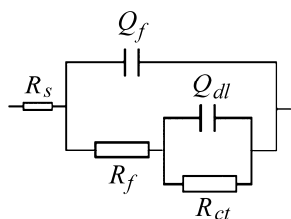


Рис. 1. Еквівалентна електрична схема, яка моделює корозію алюмінієвого сплаву.

Fig. 1. Equivalent electrical circuit, simulating the corrosion of aluminium alloy.

Імпеданс елемента сталої фази Q можна виразити формулою

$$Z_Q = \frac{1}{[Y_0(j\omega)^n]},$$

де Y_0 – провідність елемента сталої фази, $\text{s}^n/\Omega \cdot \text{cm}^2$; ω – кутова частота, s^{-1} ; n – емпіричний показник степеня елемента сталої фази.

Ефективність інгібітора корозії оцінювали за ступенем захисту η :

$$\eta = \frac{(R_{ct} + R_f) - (R_{ct}^0 + R_f^0)}{(R_{ct} + R_f)} \times 100\% ,$$

де R_{ct}^0 та R_{ct} – опір переносу заряду, $\Omega \cdot \text{cm}^2$, а R_f^0 і R_f – опір поверхневої плівки без та з інгібітором, відповідно.

Морфологію поверхні та її енергодисперсійний аналіз після корозійних досліджень вивчали на сканівному електронному мікроскопі Zeiss EVO-40XVP зі системою мікроаналізу INCA Energy 350.

Результати досліджень та їх обговорення. Результати імпедансних вимірювань, які подані у вигляді діаграми Бode, свідчать про низьку корозійну тривкість сплаву в неінгібованому хлоридному розчині (рис. 2). При цьому модуль імпедансу сплаву за частоти струму 0,1 Hz ($Z_{0,1}$) становив $8,51 \cdot 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Додавання окремо гуарової камеді або сорбату калію до корозивного розчину суттєво не вплинуло на значення $Z_{0,1}$. Водночас під впливом суміші інгібіторів ГК + КС він збільшився з 11 до 18 разів. За співвідношення ГК/КС рівному 1 до 3 модуль $Z_{0,1}$ становив $11,61 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Для ГК/КС = 3/1 цей показник дорівнював $10,41 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$. А за однакової кількості обох компонентів в корозивному розчині (ГК/КС = 1/1) імпеданс алюмінієвого сплаву $Z_{0,1}$ найвищий ($14,97 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$).

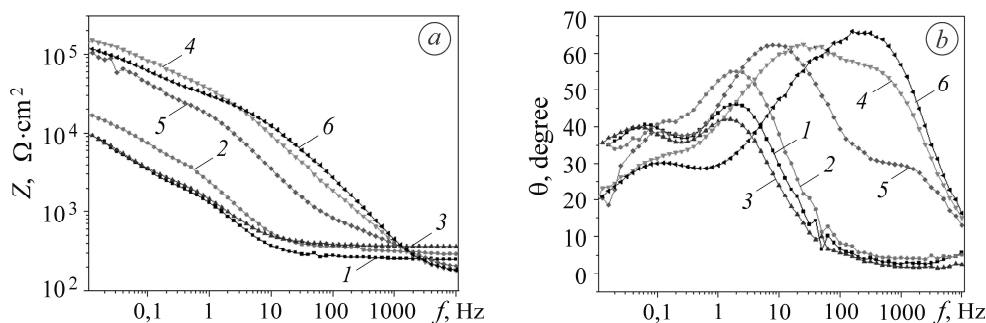


Рис. 2. Частотні залежності модуля імпедансу та фазового кута алюмінієвого сплаву після 3 h в неінгібованому 0,1% розчині NaCl (1) та з додаванням 2 g/l ГК (2); 2 g/l КС (3); 2 g/l ГК + КС за співвідношення 1/1 (4); 2 g/l ГК + КС за співвідношення 3/1 (5); 2 g/l ГК + КС за співвідношення 1/3 (6).

Fig. 2. Frequency dependences of the impedance module and phase angle of the aluminum alloy after 3 h exposure in 0.1% NaCl solution (1) and inhibited with 2 g/l of guar gum (GG) (2); 2 g/l of sorbic acid (SA) (3); 2 g/l of GG + SA (1/1 ratio) (4); 2 g/l of GG + SA (3/1 ratio) (5); 2 g/l of GG + SA (1/3 ratio) (6).

Імпедансні спектри сплаву Д16Т у контрольному та інгібованих розчинах характеризуються двома часовими константами (рис. 2), які можна пояснити електрохімічними процесами на поверхні металу та утворенням поверхневої органічної плівки [11]. Максимум фазового кута, який знаходиться в області високих частот, свідчить про формування захисного шару на поверхні алюмінієвого сплаву. Ширина цього піка є найбільшою у інгібованому композицією ГК + КС (1/1) розчині, що вказує на високу корозійну тривкість сплаву. Появу другого піка фазового кута на низьких частотах струму можна віднести до формування подвійного електричного шару на поверхні металу.

Встановлено (табл. 1) суттєве збільшення опору переносу заряду металу R_{ct} і опору поверхневої плівки R_f у середовищі, інгібованому сумішшю ГК + КС, яке було максимальним за рівного співвідношення її компонентів. При цьому виявлено значне зниження $Q_{dl}(Y_0)$, викликане блокуванням електрохімічно-активної площі металу. За результатами електродіагностичної імпедансної спектроскопії інгібу-

вальна ефективність η досліджуваної композиції на алюмінієвому сплаві в розчині хлориду є найвищою та становить 95%. Вона залишалась високою і для інших співвідношень компонентів у композиції ($\geq 89\%$), тоді як за окремого використання ГК і КС становила 59 і 30%, відповідно.

Таблиця 1. Характеристики еквівалентного електричного кола, розраховані на основі імпедансних спектрів алюмінієвого сплаву в досліджуваних розчинах (рис. 2)

Номер кривої	R_{ct} , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{dl}(Y_0)$, $s^n/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_{dl}(n)$	R_f , $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f(Y_0)$, $s^n/\Omega \cdot \text{cm}^2$	$Q_f(n)$	η , %
1	11071	$5,87 \cdot 10^{-4}$	0,84	2706	$1,54 \cdot 10^{-4}$	0,82	–
2	26965	$2,82 \cdot 10^{-4}$	0,68	6925	$8,61 \cdot 10^{-5}$	0,83	59
3	16741	$5,96 \cdot 10^{-4}$	0,74	2861	$1,52 \cdot 10^{-4}$	0,81	30
4	197300	$2,14 \cdot 10^{-5}$	0,60	57989	$4,43 \cdot 10^{-6}$	0,75	95
5	169350	$2,06 \cdot 10^{-5}$	0,58	19951	$1,56 \cdot 10^{-6}$	0,58	92
6	81667	$4,06 \cdot 10^{-5}$	0,79	40247	$1,25 \cdot 10^{-5}$	0,75	89

Таку захисну ефективність композиції можна пояснити синергічною взаємодією її компонентів. Раніше встановили [12], що інгібувальна дія гуарової камеди пов'язана з утворенням захисної плівки на поверхні алюмінієвого сплаву, здебільшого, завдяки фізичній адсорбції через водневі зв'язки. Також ймовірно утворення малорозчинних комплексів гуарової камеди з катіонами алюмінію. При цьому молекули біополімерів, адсорбовані на оксидних поверхнях, можуть демонструвати геометричні конформації з різними рівнями взаємодії, такими як ланцюги, петлі та хвости між біополімером і твердою поверхнею [13]. Відповідно можуть бути слабкі місця і прогалини в захисній плівці. Завдяки низькій молекулярній масі та вираженій полярності сорбат калію може заповнювати ці дефекти в гуаровій плівці через адсорбцію на оксидному шарі та утворення малорозчинних комплексних сполук з катіонами міді та алюмінію.

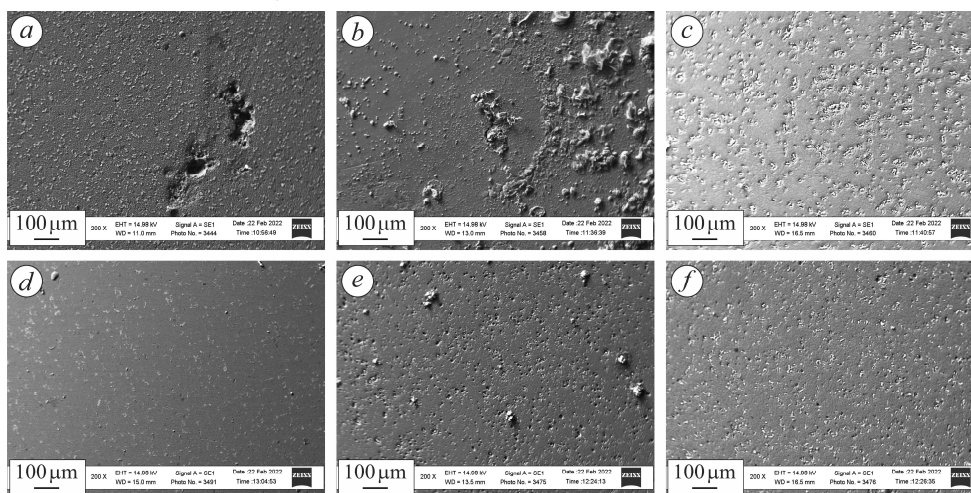


Рис. 3. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні зразків алюмінієвого сплаву Д16Т після 7 days експозиції у 0,1% розчині NaCl (a) та за додавання 2 g/l ГК (b); 2 g/l КС (c); 2 g/l ГК + КС (1/1) (d); 2 g/l ГК + КС (3/1) (e); 2 g/l ГК + КС (1/3) (f).

Fig. 3. Electron microscopic images of the surface of D16T aluminum alloy samples after 7 days exposure in 0.1% NaCl solution (a) and inhibited with 2 g/l of GG (b); 2 g/l of SA (c); 2 g/l of GG + SA (1/1 ratio) (d); 2 g/l of GG + SA (3/1 ratio) (e); 2 g/l of GG + SA (1/3 ratio) (f).

На зображеннях (рис. 3), отриманих за допомогою сканівного електронного мікроскопа, бачимо, що зразок алюмінієвого сплаву в контрольному розчині сильно кородує в результаті локального руйнування оксидного шару. На поверхні спостерігаємо окремі ураження у вигляді глибоких виразок. Водночас пошкодження поверхні сплаву зменшилися за присутності композиції інгібіторів. Найвираженіший захисний ефект спостерігали за рівного вмісту компонентів ГК та КС. Поверхня при цьому залишалась гладкою та без видимих ознак корозії.

Результати енергодисперсійного аналізу поверхні зразків (табл. 2) показують присутність алюмінію та кисню, що свідчить про наявність на поверхні металу оксиду/гідроксиду алюмінію як в інгібованому, так і в неінгібованому розчинах. Проте бачимо, що після додавання композиції ГК + КС кількість кисню на поверхні металу зменшилася, а відсоток вуглецю зріс. Вуглець входить до хімічного складу інгібітора і його поява у складі поверхневої плівки ймовірно пов'язана з адсорбцією компонентів композиції на поверхні металу. Збільшення вмісту кисню на поверхні алюмінієвого сплаву в неінгібованому розчині свідчить про утворення товстого шару продуктів корозії, водночас адсорбційна плівка інгібіторів є відносно тонкою.

Таблиця 2. Хімічний склад поверхні сплаву після 7 days експозиції у досліджуваних розчинах

Середовище	Елементи, mass%						
	O	C	Al	Mg	Mn	Fe	Cu
0,1% NaCl	35,39	7,51	47,02	1,38	0,78	0,71	7,21
ГК + КС (1/1)	11,58	14,78	66,13	1,20	0,60	0,36	5,35

ВИСНОВКИ

Методами електрохімічної імпедансної спектроскопії та електронної мікроскопії встановлено високу ефективність інгібування корозії алюмінієвого сплаву Д16Т в 0,1% розчині хлориду натрію за поєднання в одній композиції гуарової камеди та сорбату калію. На поверхні зразків виявлено утворення щільної органічної плівки, яка забезпечує ступінь захисту металу від корозії більше 90%. Механізм захисної дії композиції полягає в її адсорбції на поверхні металу та ймовірно в осадженні на анодних ділянках металу малорозчинних комплексних сполук обох компонентів з катіонами алюмінію. Практичний ефект дослідження полягає в можливості отримання екологічно безпечних “зелених” інгібіторів корозії алюмінієвих сплавів з відновлюваної рослинної сировини.

1. *Umoren S. A. and Solomon M. M.* Recent developments on the use of polymers as corrosion inhibitors-a review // *Open Mat. Sci. J.* – 2014. – 8. – P. 39–54. DOI: 10.2174/1874088X01408010039
2. *Екологічно безпечні інгібітори корозії металів на основі природних полімерів (огляд) / С. А. Корній, І. М. Зінь, М.-О. М. Даниляк, Ю. Я. Різун // Фіз.-хім. механіка матеріалів.* – 2022. – 58, № 5. – С. 5–16.
3. *Abdallah M.* Guar Gum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid Solutions // *Portugaliae Electrochimica Acta.* – 2004. – 22(2). – P. 161–175. DOI: 10.4152/pea.200402161
4. *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. DOI: 10.1007/S11003-021-00470-0
5. *Mobin M., and Rizvi M.* Adsorption and corrosion inhibition behavior of hydroxyethyl cellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl // *Carbohydrate Polymers.* – 2017. – 156. – P. 202–214. DOI: 10.1016/j.carbpol.2016.08.066

6. *Corrosion inhibition of aluminium alloy by a composition of guar gum and tartrate* / M. B. Tymus, I. M. Zin, O. P. Khlopyk, V. I. Pokhmurskii, M. Y. Holovchuk, S. A. Korniy // *Materials Science*. – 2022. – **57**, № 5. – P. 679–687. DOI: 10.1007/s11003-022-00595-w
7. *Abelev E., Starosvetsky D., and Ein-Eli Y. Potassium sorbate – A new aqueous copper corrosion inhibitor: Electrochemical and spectroscopic studies* // *Electrochimica Acta*. – 2007. – **52**. – P. 1975–1982. DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.012
8. *Gelman D., Starosvetsky D., and Ein-Eli Y. Copper corrosion mitigation by binary inhibitor compositions of potassium sorbate and benzotriazole* // *Corr. Sci.* – 2014. – **82**. – P. 271–279. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.01.028
9. *Бондаренко А. С., Рагоїшва Г. А.* In Progress in Chemometrics Research. – New York: Publ. Nova Science, 2005. – 89 p. <http://www.abc.chemistry.bsu.by/vi/analyser/>
10. *Electrochemical impedance spectroscopy study of thermally grown oxides exhibiting constant phase element behaviour* / L. Hamadou, L. Aïnouche, A. Kadri, S. Ait Ali Yahia, and N. Benbrahim // *Electrochimica Acta*. – 2013. – **113**. – P. 99–108. DOI: 10.1016/j.electacta.2013.09.054
11. *Ocimum basilicum* seeds extract as an environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for aluminium alloy 2024 – T3 corrosion in 3 wt% NaCl medium / Y. Fernine, E. Ech-chihbi, N. Arrousse, F. El Hajjaji, F. Bousraf, M. Ebn Touhami, Z. Rais, and M. Taleb // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2021. – **627**. – Article number: 127232. DOI: 10.1016/J.COLSURFA.2021.127232.
12. *Wang J., Somasundaran P., and Nagaraj D. R.* Adsorption mechanism of guar gum at solid–liquid interfaces // *Minerals Eng.* – 2005. – **18**. – P. 77–81. DOI: 10.1016/j.mineng.2004.05.013
13. *Scott A. J., Zeron L. R., and Penlidis A.* Evaluation of polymeric materials for chemical enhanced oil recovery // *Processes*. – 2020. – **8** (3). – P. 361. DOI: 10.3390/pr8030361

Одержано 06.03.2023