

**Василь ПОХМУРСЬКИЙ<sup>1</sup>, Іван ЗІНЬ<sup>1</sup>, Олена КАРПЕНКО<sup>2</sup>,  
Тетяна ПОКИНЬБРОДА<sup>2</sup>, Наталія КОРЕЦЬКА<sup>2</sup>, Мар'яна ТИМУСЬ<sup>1</sup>,  
Лех КВЯТКОВСЬКІ<sup>3</sup>, Володимир КОПИЛЕЦЬ<sup>1</sup>,  
Ольга ХЛОПИК<sup>1</sup>**

## **ЗАХИСТ ВУГЛЕЦЕВОЇ СТАЛІ ВІД КОРОЗІЇ ІНГІБІТОРАМИ БІОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ**

<sup>1</sup>Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України  
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060. E-mail: zin@ipm.lviv.ua

<sup>2</sup>Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і  
вуглекислоти ім. Л.М. Литвиненка НАН України,  
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79060

<sup>3</sup>Центр корозії, Інститут прецизійної механіки,  
вул. Духніцка, 3, м. Варшава, Польща

**Vasyl POKHMURSKI<sup>1</sup>, Ivan ZIN<sup>1</sup>, Olena KARPENKO<sup>2</sup>, Tetiana POKYNBRODA<sup>2</sup>,  
Nataliia KORETSKA<sup>2</sup>, Mariana TYMYS<sup>1</sup>, Lech KWIATKOWSKI<sup>3</sup>,  
Volodymyr KOPYLETS<sup>1</sup>, Olga KHLOPYK<sup>1</sup>.**

## **CORROSION PROTECTION OF CARBON STEEL BY INHIBITORS OF BIOGENIC ORIGIN**

<sup>1</sup>Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine  
5, Naukova Str., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: zin@ipm.lviv.ua

<sup>2</sup>Lviv Department of Lytvynenko Institute of Physico-Organic  
Chemistry and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine  
3a, Naukova Str., Lviv 79060, Ukraine

<sup>3</sup>Corrosion Centre, Institute of Precision Mechanics,  
3, Duchnicka, Warsaw, Poland

### **ABSTRACT**

Carbon steel corrosion inhibition by trehalose-lipid surfactant (TL) was investigated with using of electrochemical and quantum-chemical methods. It was found that the surfactant effectively inhibits corrosion of steel in synthetic acid rain. When the critical micelle concentration is reached, further increase of biosurfactant content in the corrosive environment does not lead to a significant rise of its protective effect. The mechanism of corrosion inhibition consists in adsorption of TL molecules by hydrophilic carbonyl or hydroxyl groups under the donor-acceptor mechanism to the surface of carbon steel with barrier film formation. Addition of a small amount of low-soluble zinc phosphate into the corrosion solution, inhibited by trehalose-lipid surfactant, substantially reduces corrosion of carbon steel. The degree of protection of carbon steel by the inhibitory composition is 93-96%. The composition provides a higher degree of protection of carbon steel in synthetic acid rain than its components taken separately.

**KEY WORDS:** trehalose-lipid surfactant, carbon steel, adsorption, corrosion current, quantum-chemical calculations, concentration, electrochemical methods, hydroxyl groups.

### **ВСТУП**

Відомо, що корозія є економічною проблемою в усьому світі. Вона пошкоджує матеріали, які використовують в автомобілебудуванні, системах трубопроводів, нафтопереробних заводах [1]. Метали, які здатні чинити опір корозії, вимагають для свого виробництва великої затрати енергії, що посилює енергетичні проблеми [2]. Оскільки, корозія характеризується руйнуванням матеріалу внаслідок взаємодії із навколишнім середовищем, то одним із важливих

методів її мінімізації є використання інгібіторів. За їх додавання до системи внаслідок адсорбції молекул інгібіторів на межі розділу метал–розчин і нерівномірним розподілом електричних зарядів відбувається зміна різниці потенціалів між металевим електродом та електролітом. Окрім цього, ефективний інгібітор повинен ізолювати поверхню металу від молекул корозивного середовища, запобігти транспортуванню її й корозійно-активних частинок до поверхні металу, взаємодіяти з анодом чи катодом, сповільнюючи реакції окиснення або відновлення. Перспективним у цьому випадку є потенційне застосування поверхнево-активних речовин (ПАР) природного походження, як інгібіторів корозії, що вивчені за останні кілька років. Вони є досить ефективними та мають низку переваг – високу швидкість гальмування корозійного процесу, дешевизну виробництва, меншу токсичність [1, 2]. Деякі дослідники зменшують корозію сталі в кислому середовищі за допомогою ПАР [3]. Посилена увагу науковців привертають так звані „зелені” інгібітори, отримані з рослинної сировини або відходів її переробки [2, 3]. Нетоксичність і біодеградабельність – головні переваги «зелених» інгібіторів [2]. Біогенні поверхнево-активні речовини (біоПАР), одержані шляхом мікробного синтезу з відновної рослинної сировини є екологічно безпечними [4]. Припускають, що вони можуть бути ефективними інгібіторами корозії металів [5]. У праці [9] електрохімічними методами вивчали інгібування корозії сталеві арматури залізобетону біогенними ПАР ліпопептидної природи. Їх протикорозійна ефективність була підтверджена електронно-мікроскопічними дослідженнями та пришвидшеними корозійними випробуваннями арматурної сталі в розчині, який накопичується у порах бетону. Було показано, що ці біоПАР є інгібіторами змішаного типу і сповільнюють швидкість обох електродних реакцій електрохімічної корозії вуглецевої сталі. Важливим класом біоПАР є трегалозоліпіди, які синтезуються бактеріями родів, *Rhodococcus*, *Gordonia*, *Mycobacterium* [6]. Поверхнево-активні властивості трегалозоліпідів – продуктів синтезу бактерій *Rhodococcus erythropolis*, менш чутливі до зміни концентрації солей у розчині, ніж синтетичні ПАР, міжфазний натяг їх розчинів практично не змінюється у широкому діапазоні концентрації солей [7]. Такі властивості визначають потенційний протикорозійний ефект трегалозоліпідних ПАР. Додатковими перевагами цих біоПАР є можливість їх одержання на відходах виробництв рослинних олій, біодизелю тощо [8].

Мета даної роботи полягала у дослідженні ефективності захисної дії трегалозоліпідних ПАР на вуглецевій сталі в корозивному розчині.

## МЕТОДИКА ТА МАТЕРІАЛИ

Корозію вуглецевої сталі Ст 3 (ДСТУ 2651:2005) досліджували у корозивному розчині такого складу: 3,18 g/l  $H_2SO_4$  + 4,62 g/l  $(NH_4)_2SO_4$  + 3,20 g/l  $Na_2SO_4$  + 1,58 g/l  $HNO_3$  + 2,13 g/l  $NaNO_3$  + 8,48 g/l  $NaCl$  із pH = 4,5, який імітує кислі дощові опади. У корозивний розчин додавали як інгібітор корозії біогенні трегалозоліпідні поверхнево-активні речовини (ТПАР), синтезовані у Відділенні фізико-хімії горючих копалин ІнФОВ ім. Л.М. Литвиненка НАН України. Із застосуванням тонкошарової хроматографії [9] було визначено, що до складу ТПАР, який продукує штам *R. erythropolis* Au-1, входять: трегалозоліпіди (трегалозоміколати, трегалозодиміколати, в невеликих кількостях трегалозоефіри жирних кислот), а також жирні кислоти та жирні спирти. Даний штам синтезує як клітинно-зв'язані, так і позаклітинні трегалозоліпідні ПАР, якісний склад яких подібний. Також штам *R. erythropolis* Au-1 поряд із ТПАР синтезує також і екзополімери-емульгатори, які містять полісахариди, білки та ліпіди. Поверхневий натяг ТПАР визначали методом Дю-Нуї з використанням платинового кільця [10] на тензіометрі KRÜSS K6 (“KRÜSS” GmbH, Germany).

Характеристики корозійних процесів досліджували у потенціодинамічному режимі за використання потенціостата Gill AC. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний типу ЭВЛ-1М1, робочий електрод – вуглецева сталь марки Ст3 із площею робочої поверхні 1 cm<sup>2</sup>, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу складала 2 mV/s. Поверхню сталевих зразків із площею робочої поверхні 1 cm<sup>2</sup> перед зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером марки Р320 та знежирювали ацетоном. Густина струмів корозії металу визначали екстраполяцією тафелівських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми ACM Analysis v4. Поверхню зразків сталі після витримки в корозивних середовищах вивчали на оптичному стереомікроскопі Carl Zeiss Stemi 2000.

Електронну та геометричну структури оптимізованої молекули трегалозо-6-мономіколату розраховували із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 [11] за допомогою методу теорії функціоналу густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) для обмінно-кореляційного функціоналу B3LYP [12] і базисного набору 6-31G для атомів кисню, водню та вуглецю. У результаті розрахунку отримували повну енергію молекули  $E$ , її теплоту утворення  $H$ , енергії вищої зайнятої  $E_{\text{HOMO}}$  та нижчої вільної  $E_{\text{LUMO}}$  молекулярних орбіталей, значення енергетичної щілини  $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ , потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена, дипольний момент та інші похідні характеристики.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Поляризаційними дослідженнями виявлено суттєве зменшення анодних і катодних струмів зразків сталі Ст 3 після їх витримки протягом 24 та 96 h у корозивному середовищі, інгібованому ТПАР (рис. 1).

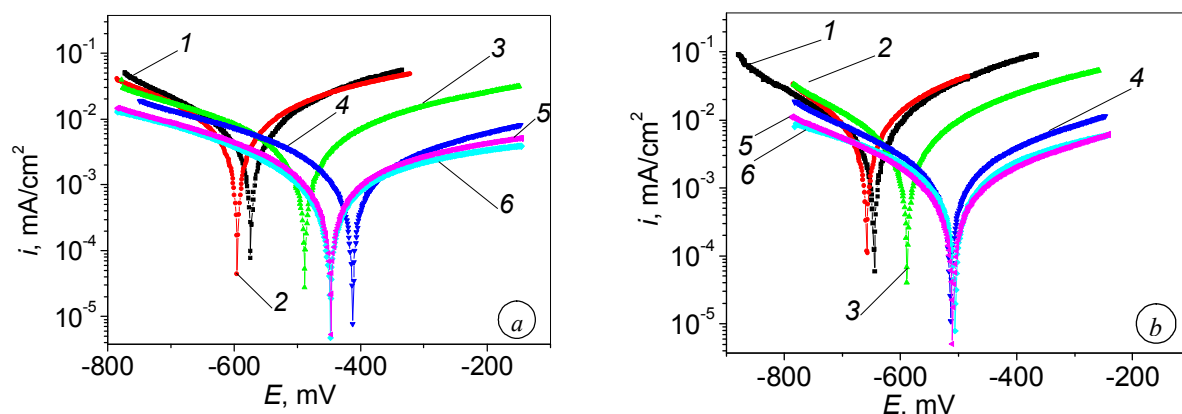


Рис. 1. Поляризаційні криві сталі Ст 3 після витримки 24 год (а) та 96 год (б) у синтетичному кислому дощі: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,05 г/л ТПАР; 3 – 0,1 г/л ТПАР; 4 – 0,15 г/л ТПАР; 5 – 0,2 г/л ТПАР; 6 – 0,25 г/л ТПАР.

Fig. 1. Polarization curves of steel St3 in synthetic acid rain after exposure of 24 h (a) and 96 h (b): 1 – uninhibited rain solution; 2 – 0,05 g/l of TL; 3 – 0,1 g/l of TL; 4 – 0,15 g/l of TL; 5 – 0,2 g/l of TL; 6 – 0,25 g/l of TL.

Зі збільшенням концентрації ТПАР від 0,15...0,25 г/л інгібування електродних реакцій на сталі значно посилювалося, а потенціал корозії зміщувався в анодну область на 100...200 mV. Густина струму корозії металу зменшувалася у 5–9 разів порівняно зі значенням, одержаним у неінгібованому середовищі, що може вказувати на утворення бар'єрних адсорбційних плівок на поверхні металу. В інгібованих розчинах спостерігали переважно змішаний катодно-анодний контроль корозії сталі. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ) трегалозоліпідних ПАР, розрахована із концентраційної залежності поверхневого натягу їх водних розчинів, становила 0,3 г/л. Можливо, тому за вмісту біоПАР у корозивному розчині, меншому від 0,3 г/л, ступінь захисту вуглецевої сталі, встановлений за даними поляризаційних досліджень, був невисокий і знаходився в межах 5...40 % (табл. 1).

Таблиця 1. Ступінь захисту вуглецевої сталі Z, %

Table 1. Degree of protection of carbon steel Z, %

Час, h	Концентрація ТПАР, g/l				
	0,05	0,1	0,15	0,2	0,25
24	5	40	84	86	88
96	0	39	86	88	92

Результати квантово-хімічних розрахунків показують, що електронні характеристики молекули трегалозо-6-мономіколату ( $C_{62}H_{118}O_{15}$  з молекулярною масою – 1103,60 а.о.м.) є важливими параметрами для прогнозування їх реакційної здатності на поверхні металу. Зокрема, негативне значення енергії  $E_{\text{HOMO}}$  молекули трегалозо-6-мономіколату свідчить загалом про

фізичний механізм її адсорбції на поверхні. Значення  $E_{\text{HOMO}}$  і  $E_{\text{LUMO}}$  є  $-9,244$  і  $-0,021$  eV відповідно. Досить високе числове значення  $E_{\text{HOMO}}$  ( $9,244$  eV) вказує на донорні властивості молекули, тобто свідчить про передачу електронів до акцептора – металічного атома з незайнятими молекулярними орбіталями та, відповідно, адсорбцію трегалозо-6-мономіколату на поверхні металу.

Результати щодо реакційної здатності функціональних груп підтверджено розрахунками розподілу електронного заряду на атомах трегалозо-6-мономіколату. Відомо, що негативніше заряджені атоми деяких функціональних груп можуть взаємодіяти з атомами металу на поверхні або іонами металів у середовищі з утворенням зв'язку за донорно-акцепторним механізмом. Середні значення маллікеновських зарядів на атомі кисню, розраховані на функціональних групах трегалозо-6-мономіколату наведені на рис. 2.

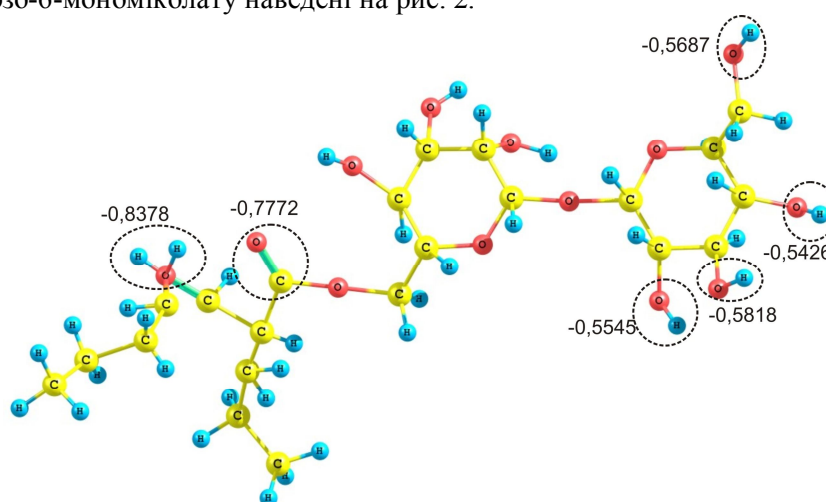


Рис. 2. Розраховані електронні заряди на функціональних групах трегалозо-6-мономіколату.

Fig. 2. Estimated electronic charges on functional groups of trehalose-6-monomycolate.

Встановлено, що електронні густини НОМО локалізовані на карбонільних групах трегалозо-6-мономіколату та частково на атомі кисню, який з'єднує глікозидні цикли, кисневі атоми яких є донорами електронів. Вуглецевий ланцюг  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$  є гідрофобною частиною молекули. Електронна густина LUMO загалом локалізована на гідроксильних групах глікозидних циклів молекули інгібітора. Це означає, що ці групи можуть приймати електрони з металічних атомів із утворенням антикв'язуючих орбіталей та працювати як акцептор електронів.

Таким чином, трегалозоліпіди можуть інгібувати корозію поверхні металу через фізичну адсорбцію та гідрофільні частини карбонільних і гідроксильних груп (полярної або іонних груп) за донорно-акцепторним механізмом, тоді як гідрофобна частина  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6$  обернена до поверхні розчину, утворюючи гідрофобний бар'єр і зменшуючи тим швидкість корозії.

Додаткове введення невеликої кількості малорозчинного цинк фосфату –  $60$  mg/l у середовище, інгібоване трегалозоліпідними ПАР, істотно зменшує корозію вуглецевої сталі. Ступінь захисту інгібувальною композицією досягає  $92\text{...}98$  % (табл. 2). Композиція забезпечує вищий ступінь захисту вуглецевої сталі у синтетичному кислому дощі, ніж її компоненти, взяті окремо.

Таблиця 2. Ступінь захисту вуглецевої сталі інгібувальною композицією Z, %

Table 2. Degree of protection of carbon steel by the inhibition composition Z, %

Час, h	0,25 g/l ТПАР	0,25 g/l ТПАР + 0,06 g/l цинку фосфату	0,06 g/l цинку фосфату
24	88	95	85
96	92	98	87

## ВИСНОВКИ

Трегалозоліпідні поверхнево-активні речовини, синтезовані бактеріями штаму *Rhodococcus erythropolis* Au-1, здатні інгібувати корозію вуглецевої сталі у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування збільшується із ростом концентрації ТПАР. При досягненні критичної концентрації міцелоутворення  $\sim 0,3$  g/l подальше підвищення вмісту біоПАР у корозивному середовищі не призводить до суттєвого збільшення його захисного протикорозійного ефекту.

Механізм інгібування корозії полягає у хемосорбції молекул ТПАР гідрофільними карбонільними або гідроксильними групами за донорно-акцепторним механізмом до поверхні вуглецевої сталі з утворенням бар'єрної плівки, водночас можливе утворення малорозчинних комплексних сполук між компонентами трегалозоліпідних ПАР та катіонами заліза в околі анодних ділянок металу.

Додавання цинку фосфату до корозивного середовища у кількості до 0,1 g/l забезпечує підвищення ефективності протикорозійної дії на вуглецевій сталі основного інгібітора – ТПАР.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Kuznetsov Yu.I., Mercer A.D., Thomas J.G.N. Organic Inhibitors of Corrosion of Metals // Springer. – 1996. – P. 283.
2. Green Inhibitors for Corrosion of Metals: A Review / Devarayan Kesavan, Mayakrishnan Gopiraman, Nagarajan Sulochana // Chemical Science Review and Letters. – 2012. – 1(1). – P. 1–8.
3. Raja P.B., Sethuraman M.G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review // Materials Letters. – 2008. – 62. – P. 113–116.
4. Mulligan C.N. Environmental Applications for Biosurfactants // Environmental Pollution. – 2005. – 133(2). – P. 183–198.
5. Biomolecules as a sustainable protection against corrosion of reinforced carbon steel in concrete / V. Shubina, L. Gaillet, T. Chaussadent, T. Meylheuc, J. Creus // Journal of Cleaner Production. – 2016. – V. 112, Part 1. – P. 666–671.
6. Корецька Н.І., Пристай М.В., Карпенко О.В. Біосинтез та властивості поверхнево-активних речовин штаму *Rhodococcus erythropolis* AU-1 // Вісник Національного університету «Львівська політехніка». – 2014. – № 787. – С. 258–263.
7. Kretschmer A., Bock H., and Wagner F. Chemical and physical characterization of interfacial-active lipids from *Rhodococcus erythropolis* grown on n-alkanes // Appl. Environ. Microbiol. – 1982. – 44. – P. 864.
8. Koretska N., Prystai M., Karpenko O. Rape phosphatide concentrate in the technologies of surfactants production by the Actinobacteria // Ukrainian Food Journal. – 2014. – Vol. 3. – P. 422–429.
9. Susumu Ando, Megumi Saito. Chromatography lipid, biomedical research and chemical diagnostic // Amsterdam: Elsevier. – 1987. – P. 266–310.
10. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
11. Neese F. The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci. – 2012. – 2. – P. 73–78.
12. Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. – 1993. – 98 (7) – P. 5648–5563.