

*Іван ЗІНЬ<sup>1</sup>, Олена КАРПЕНКО<sup>2</sup>, Ольга ХЛОПІК<sup>1</sup>, Мар'яна ТИМУСЬ<sup>1</sup>,  
Борис ЛИТВИН<sup>3</sup>*

## **ЗАХИСНА ДІЯ КОМПОЗИЦІЇ НА ОСНОВІ ФОСФАТУ ТА РАМНОЛІПІДНОГО БІОКОМПЛЕКСУ НА МЕХАНІЧНО АКТИВОВАНІЙ ПОВЕРХНІ АЛЮМІНІЄВИХ СПЛАВІВ**

<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 вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України  
вул. Наукова, 3а, м. Львів, 79053*

<sup>3</sup>*Науково-дослідний і проектний інститут ПАТ «Укрнафта»  
Північний бульвар, 2, м. Івано-Франківськ, 76019*

*Ivan ZIN<sup>1</sup>, Olena KARPENKO<sup>2</sup>, Olga KHLOPYK<sup>1</sup>, Mariana TYMYS<sup>1</sup>, Borys LYTVYN<sup>3</sup>*

## **PROTECTIVE EFFECT OF COMPOSITION ON THE BASIS OF PHOSPHATE AND RAMNOLIPID BIOCOMPLEX ON MECHANICALLY ACTIVE SURFACE OF ALUMINUM ALLOYS**

<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, 79053, Ukraine*

<sup>3</sup>*Research and Desighn Institute PAT "Ukrnafta"  
2, Pivnichny Avenue, Ivano-Frankivsk, 76019*

### **ABSTRACT**

The ability of rhamnolipids to form complex compounds with metal cations was used to create a new inhibiting composition of "rhamnolipid biocomplex (RBC) + zinc phosphate" with improved anti-corrosion properties. It was established, that the addition of a small amount of phosphate (0,06 g/l) to corrosion solution, inhibited by RBC, significantly reduces corrosion current density of an aluminum alloy comparing with action of single components of the inhibiting composition. The composition effectively protects freshly generated surface of the aluminum alloy due to formation of organic barrier film of complex compounds of rhamnolipids with zinc and aluminum ions and releasing into corrosion solution of phosphate ions.

**KEY WORDS:** *corrosion, aluminum alloy, repassivation, mechanical activation, rhamnolipid biocomplex, zinc phosphate.*

### **ВСТУП**

Алюміній та його сплави відрізняються достатньо високою корозійною тривкістю у багатьох робочих середовищах завдяки наявності на їх поверхні захисної оксидної плівки, яка під час експлуатації може механічно руйнуватись і втрачати свої захисні властивості. Локальне пошкодження пасивних плівок на деформованих металах посилює їх взаємодію із корозивним середовищем та зумовлює інтенсивне корозійно-механічне руйнування алюмінієвих конструкцій [1, 2]. Одним із ефективним методів підвищення довговічності є їх інгібіторний захист, зокрема, створення синергічних композицій на основі неорганічних та органічних інгібіторів корозії, в тому числі поверхнево-активних речовин [3].

Відомим екологічно безпечним неорганічним інгібітором корозії є цинку фосфат у вигляді кристалогідрату  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , який у воді слабо дисоціює на катіони цинку та фосфат-аніони. Через малу токсичність та невисоку вартість цинку фосфат – один з найпоши-

реніших інгібіторів для лакофарбових покриттів, герметиків, мастил, мастильно-охолоджувальних рідин. Однак внаслідок малої розчинності його протикорозійна ефективність невисока. Аналіз наукової літератури виявив здатність рамноліпідних сполук до комплексоутворення з катіонами металів  $Al^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , причому здебільшого через карбоксильні групи  $R-COOH$  і менше – через гідроксильні та карбонільні [4]. Достатньо міцний зв'язок карбоксильних груп рамноліпиду утворюється з двовалентними іонами  $Zn^{2+}$ . Молекули рамноліпиду та дирамноліпиду, що входять до складу РБК, в силу своєї будови здатні не тільки адсорбуватися на поверхні металу, а й утворювати комплексні сполуки з катіонами розчину [4] та солубілізувати малорозчинні неорганічні сполуки, які мають у своєму складі протикорозійні аніони, наприклад, фосфатний залишок [5]. Можна припустити, що рамноліпідні сполуки взаємодіятимуть із відносно малоактивним кристалогідратом  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , солубілізуючи його.

Тому метою роботи було створити композицію на основі рамноліпідного біокомплексу та цинку фосфату та дослідити її інгібувальні властивості на механічно-активованій поверхні алюмінієвого сплаву.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Електрохімічні випробування здійснювали на потенціостаті Gill AC з використанням насиченого хлоридсрібного електрода порівняння  $Ag/AgCl$  та платинового допоміжного. Швидкість зміни потенціалу складала  $1\text{ mV/sec}$ . Використовували пластини сплаву Д16Т у стані постачання розміром  $100 \times 20\text{ mm}$  товщиною  $5\text{ mm}$ . На зразках виокремлювали робочу частину площею  $1\text{ cm}^2$  нанесенням ізоляційного водостійкого лакового покриття.

Дослідження ефективності інгібіторів корозії на стадії репасивації алюмінієвого сплаву виконували на спеціальному пристрої згідно з методикою [6]. Для випробувань використовували зразки у вигляді дроту діаметром  $2\text{ mm}$ .

Активування поверхні металу в корозивному середовищі тертям за умов однонапрявленого руху виконували на установці, що працює за схемою тертя “корундова кулька–площина”. Загальне навантаження на кульку становило  $1\text{ N}$ , швидкість ковзання індентора –  $11\text{ mm/sec}$ . Плоскі зразки ( $50 \times 40 \times 5\text{ mm}$ ) сплаву Д16Т шліфували наждачним папером дисперсністю  $800$  та  $1500$ , і полірували алмазними пастами АСН  $60/40$ , АСН  $28/20$ , АСН  $14/10$ . Перед кожним випробуванням на тертя керамічну кульку та зразки сплаву Д16Т очищували в ультразвуковій ванні з ацетоном, а потім сушили на повітрі.

Металографічні дослідження виконували з допомогою сканівного електронного мікроскопа EVO-40XVP (Zeiss) зі системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCAEnergy 350, яку використовували для локального хімічного аналізу поверхні.

Як основне корозивне середовище використовували синтетичний розчин кислого дощу, який імітує атмосферні опади у промислових районах

Вивчали ефективність захисної дії орґано/неорґанічної композиції на основі рамноліпідного біокомплексу (за концентрацій  $0,1$ ;  $0,25$ ;  $0,5\text{ g/l}$  діючої речовини) та цинку фосфату ( $0,06\text{ g/l}$ ). Рамноліпідний біокомплекс (РБК) синтезовано у Відділенні фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-орґанічної хімії та вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1. подані поляризаційні криві дюралюмінієвого сплаву за  $96\text{ h}$  експозиції у кислому дощі та інгібованих розчинах.

У всіх розчинах спостерігали змішаний катодно-анодний контроль реакції. Значення електродного потенціалу дюралюмінію у розчині, інгібованому композицією, зміщений у негативному напрямку інтенсивніше, ніж за додавання одинарних сполук рамноліпиду та цинку фосфату, що вказує на гальмування катодного процесу. За додавання невеликої кількості фосфату ( $0,06\text{ g/l}$ ) до корозивного розчину, інгібованого рамноліпідним біокомплексом, густина струму корозії алюмінієвого сплаву зменшилася в  $2,5$  рази порівняно з використанням самого РБК.

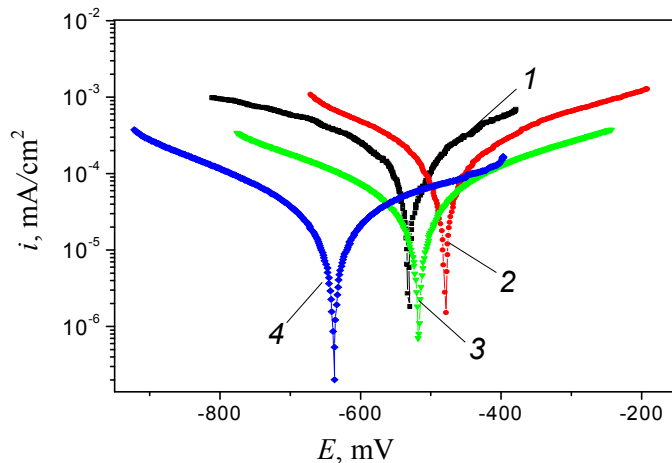
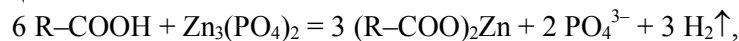


Рис. 1. Поляризаційні залежності алюмінієвого сплаву після 96 год експозиції в: 1 – кислому дощу та за додавання 2 – 0,06 г/л цинку фосфату; 3 – 0,5 г/л рамноліпідного біокомплексу; 4 – 0,06 г/л цинку фосфату + 0,5 г/л рамноліпідного біокомплексу (4).

Fig. 1. Polarization curves of aluminum D16T alloy in synthetic acid rain after exposure 96 h: 1 – uninhibited rain solution; by adding 2 – 0,06 g/l zinc phosphate; 3 – 0,5 g/l rhamnolipidic biocomplex; 4 – 0,5 g/l rhamnolipidic biocomplex + 0,06 g/l zinc phosphate.

Електронно-мікроскопічні дослідження поверхні алюмінієвого сплаву після експозиції у розчині кислого дощу, інгібованого РБК та цинку фосфатом, показали наявність на поверхні металу адсорбційної плівки, до складу якої входять катіони цинку та алюмінію (рис. 2). Тобто можливе осадження на поверхні екранувальної плівки на основі комплексних сполук рамноліпідів з іонами цинку та алюмінію та вивільнення у розчин протикорозійних фосфат-іонів за такою реакцією:



де R – рамноліпідний залишок.



Element	Mass. %	Atom. %
C	11,69	22,78
O	5,51	8,05
Mg	2,44	2,35
Al	74,71	64,79
Zn	5,64	2,02
Together	100,00	100,00

Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення та мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні сплаву Д16Т після 10 діб експозиції у кислому дощі: а) неінгібованому; б) інгібованому композицією “рамноліпідний біокомплекс (0,5 г/л)+ цинку фосфат (0,06 г/л)”.

Fig. 2. Electron microscopic image and microsurgical analysis of alloy D16T surface after 10 d exposure in acid rain a) without inhibitor; b) inhibited composition “0,5 g/l rhamnolipidic biocomplex + 0,06 g/l zinc phosphate”.

Дослідження густини струму поляризації сплаву Д16Т за потенціалу вільної корозії після його активування на пристрої-гільйотині показали (рис. 3), що завдяки поєднанню в одній інгібувальній композиції рамноліпідного біосурфактанта та цинку фосфату значно зменшується корозія цього металу в середовищі кислого дощу.

Як видно з рис. 3, захисна дія фосфату за його сумісного використання з біосурфактантом посилилася. Зі збільшенням в інгібувальній композиції співвідношення біосурфактант/цинку фосфат спостерігали зростання синергічного протикорозійного ефекту. Так, густина струму поляризації сплаву після 500 сек репасивації у середовищі, інгібованому 0,1 г/л РБК та 0,06 г/л цинку фосфатом, зменшилася приблизно в 3 рази, а за концентрації 0,5 г/л РБК та 0,06 г/л цинку фосфату – у 10 разів порівняно з дією самого лише фосфату.

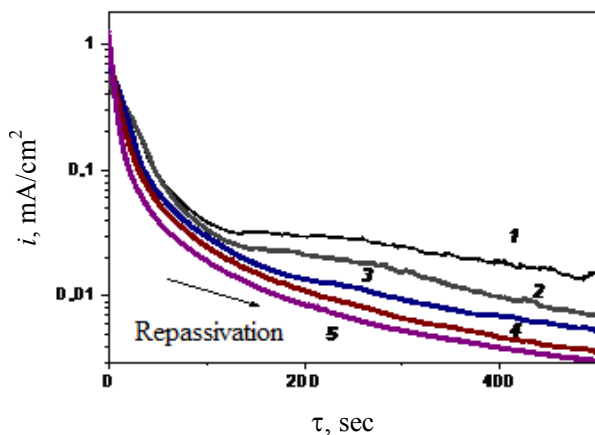


Рис. 3. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка сплаву Д16Т після активування:

1 – неінгібований розчин та за додавання:

2 – 0,06 г/л цинку фосфату;

3 – 0,1 г/л РБК+0,06 г/л  $Zn_3(PO_4)_2$ ;

4 – 0,25 г/л РБК +0,06 г/л  $Zn_3(PO_4)_2$ ;

5 – 0,5 г/л РБК+0,06 г/л  $Zn_3(PO_4)_2$ .

Fig. 3. Time dependence of the polarization current density at the free corrosion potential for D16T alloy sample after guillotining in 1 – uninhibited rain solution and by adding: 2 – 0,06 g/l  $Zn_3(PO_4)_2$ ; 3 – 0,1 g/l rhamnolipidic biocomplex+ 0,06 g/l  $Zn_3(PO_4)_2$ ; 4 – 0,25 g/l rhamnolipidic biocomplex+ 0,06 g/l  $Zn_3(PO_4)_2$ ; 5 – 0,5 g/l rhamnolipidic biocomplex + 0,06 g/l  $Zn_3(PO_4)_2$ .

Таке зменшення густини струму може бути спричинене формуванням на поверхні сплаву плівки, у складі якої комплексні сполуки алюмінію та біоПАР (переважно на анодних ділянках) і малорозчинні фосфати цинку та алюмінію. Сполуки рамноліпиду можуть утворюватися за рахунок його взаємодії із малорозчинним цинку фосфатом із одночасним вивільненням у розчин аніонів  $PO_4^{3-}$ . Таке припущення підтверджується квантово-хімічними розрахунками [7]. Показано, що молекули рамноліпиду можуть підсилювати протикорозійний ефект внаслідок полегшення електролітичної дисоціації малорозчинного цинку фосфату та збільшення у середовищі концентрації фосфат-іонів, які, у свою чергу, можуть сповільнювати корозійні процеси на поверхні металу, формуючи корозійнотривку фосфатну плівку. Окрім цього, можуть утворюватися стійкі комплекси рамноліпиду з іонами алюмінію, які осаджуватимуться у вигляді захисного органічного шару на поверхні металу, запобігаючи його корозійному розчиненню.

Для моделювання кривих репасивації застосовують подвійну експоненціальну залежність [8], яка дає змогу достовірніше описати перехідні процеси, ніж звичайною експонентою. Отже, для опису кінетичних залежностей репасивації алюмінієвого сплаву за густиною струму поляризації у розчинах, інгібованих РБК та цинку фосфатом, використано подвійну експоненціальну функцію:

$$i = i_1 \cdot \exp(-\tau/t_1) + i_2 \cdot \exp(-\tau/t_2) + i_3,$$

де  $\tau$  – час;

$t_1$  і  $t_2$  – параметри репасивації першої і другої ділянок експоненціальної залежності;

$i_1$  і  $i_2$  – максимальна густина струму складових експоненціальної залежності;

$i_3$  – густина струму, яка відповідає струму корозії металу за статичних умов. Похибка є дуже низькою (менше 2%).

Як впливає із даних розрахунків, похибка теоретичного наближення експериментальних кривих густини струму поляризації не перевищує 2% (рис. 4). Перша складова подвійної експоненціальної залежності  $i_1 \cdot \exp(-\tau/t_1)$  характеризує поступове відновлення оксидного шару по всій площі зразка, друга –  $i_2 \cdot \exp(-\tau/t_2)$  пов'язана з процесом потовщення оксидної плівки та ущільненням її дефектів, зокрема на поверхні катодних включень, нарощуванням органічного шару [8]. Параметр  $t_1$  характеризує повноту покриття (заповнення) поверхні металу оксидним шаром, а параметр  $t_2$  – його ущільнення органічним інгібітором.

За отриманими в результаті розрахунків параметрами  $t_1$  і  $t_2$ , можна зробити висновок, що поверхнева захисна плівка на сплаві відновлюється і потовщується швидше під час збільшення в розчині концентрації біоінгібітора корозії (табл. 2).

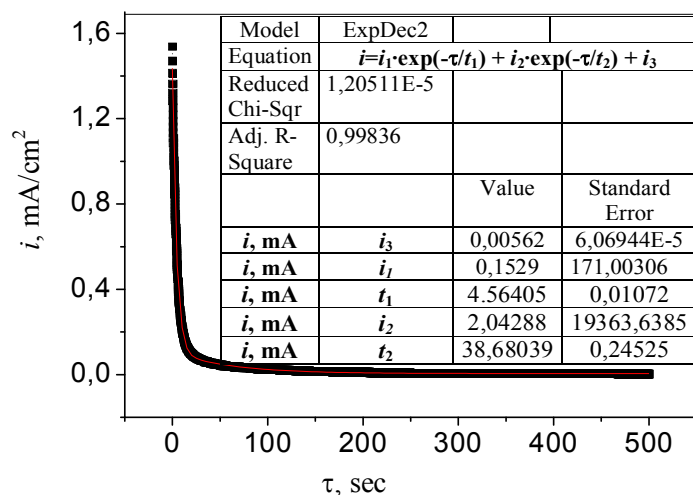


Рис. 4. Теоретичне наближення залежності струму поляризації від часу (рис. 3, крива 5) за експоненціальним законом.

Fig. 4. Theoretical approximation of the time dependence of the current polarization (fig. 3, curve 5) according to the exponential law.

Через отримані параметри репасивації алюмінієвого сплаву  $t_1$  і  $t_2$  в інгібованому цинку фосфатом розчині показано (табл. 1), що відновлення та потовщення пасивної плівки тут протікає повільніше, ніж за використання композиції “фосфат + РБК”. При цьому швидкість відновлення захисної плівки на сплаві зростає за збільшення в композиції відносного вмісту біогенного інгібітора корозії. Відповідно протикорозійний ефект на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву значно більший.

Оксидна плівка на сплаві Д16Т нерівномірна через наявність інтерметалідних включень. На алюмінієвій матриці вона товстіша і щільніша, але на поверхні частинок інтерметалідів така плівка є набагато тоншою і має структурні дефекти. Як наслідок, в кислому дощі та в розчині, інгібованому 0,06 g/l цинку фосфатом, відновлення щільної оксидної плівки по всій поверхні алюмінієвого сплаву ускладнене. У цьому випадку залежність репасивації сплаву (рис. 3, криві 1, 2) краще моделювати звичайною експоненціальною функцією. Цілком ймовірно, що поверхня катодних включень неналежним чином захищена в неінгібованому розчині. Це підтверджує високе значення параметра  $t_1$  першої ділянки експоненційної залежності для алюмінієвого сплаву у розчині кислого дощу. Додавання РБК до корозивного середовища сприяє утворенню стійкішої захисної плівки на поверхні сплаву, особливо на інтерметалідних включеннях.

Таблиця 1. Параметри репасивації  $t_1$  і  $t_2$  зразка алюмінієвого сплаву після його активації, отримані через експоненціальну залежність  $i = i_1 \cdot \exp(-\tau/t_1) + i_2 \cdot \exp(-\tau/t_2) + i_3$

Table 1. Resistance parameters  $t_1$  and  $t_2$  of the aluminum alloy sample after its activation, obtained through the exponential dependence  $i = i_1 \cdot \exp(-\tau / t_1) + i_2 \cdot \exp(-\tau / t_2) + i_3$

Параметри репасивації	Кислий дощ*	Кислий дощ + 0,06 g/l цинку фосфату*	Кислий дощ + 0,1 g/l РБК + 0,06 g/l цинку фосфату	Кислий дощ + 0,25 g/l РБК + 0,06 g/l цинку фосфату	Кислий дощ + 0,5 g/l РБК + 0,06 g/l цинку фосфату
$t_1$	28,14	29,83	15,29	8,80	4,56
$t_2$	–	–	113,49	57,81	38,68

\* Розраховано за  $i = i_1 \cdot \exp(-\tau/t_1) + i_3$

Подальші дослідження були спрямовані на визначення впливу інгібування рамноліпідом та його композицією з цинку фосфатом на триборозійні властивості алюмінієвого сплаву в синтетичному кислому дощі (рис. 5.). Для цього використовували експериментальну установку, яка реалізовувала контактну взаємодію пари “корундова кулька–зразок алюмінієвого сплаву” за умов однапрявленого колового руху зі швидкістю 11 mm/sec.

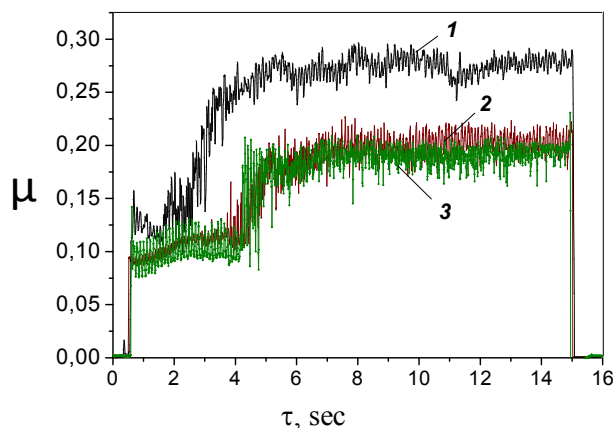


Рис. 5. Залежність коефіцієнта тертя пари "корундова кулька–алюмінієвий сплав" від часу ковзання в: 1 – неінгібоване корозивне середовище та за додавання: 2 – 0,5 г/л РБК; 3 – 0,5 г/л РБК + 0,06 г/л цинку фосфату.

Fig. 5. Dependence of coefficient of friction of a pair of "corundum ball-aluminum alloy" from time of slip in: 1 – uninhibited rain solution; by adding 2 – 0,5 g/l rhamnolipid biocomplex; 3 – 0,5 g/l rhamnolipid biocomplex + 0,06 g/l zinc phosphate.

Встановлено, що на відрізку часу до 3 min характер зміни коефіцієнта тертя практично однаковий у всіх досліджуваних розчинах, що пов'язане із присутністю на поверхні щільної оксидної плівки, яка володіє високою зносостійкістю. Однак зі збільшенням часу випробувань вона поступово руйнувалася, і коефіцієнт тертя пари різко зріс. Його зміна мала стрибкоподібний характер внаслідок схоплювання та утворення задирів. Так, для неінгібованого розчину значення коефіцієнта тертя зросло до 0,29, що вказує на низькі антифрикційні властивості частково зруйнованої оксидної плівки. У розчині, інгібованому композицією на основі 0,5 g/l рамноліпиду та 0,06 g/l цинку фосфату, значення коефіцієнта тертя також зросли, проте вони 1,5 рази нижчі, ніж в неінгібованому розчині (рис. 5.14, крива 3). Таке зниження коефіцієнта тертя, імовірно, пов'язане з утворенням на поверхні металу на поверхні доріжки зношування додаткової захисної плівки, що складалася з комплексних сполук алюмінію та РБК, а також включень нерозчинних фосфатів.

## ВИСНОВКИ

Розроблено інгібувальну композицію на основі РБК та цинку фосфату, яка проявляє ефект синергізму захисної дії у середовищі синтетичного кислого дощу і за звичайних умов корозії алюмінієвого сплаву, і на його свіжоутвореній поверхні.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Сиявский В.С., Вальков В.Д., Калинин В.Д. Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1986. – 368 с.
2. Corrosion wear behaviors of 2024Al in artificial rainwater and seawater at fretting contact / Hongyan Ding, Guanghong Zhou, Zhendong Dai, Yunfeng Bu, Tongyang Jiang // Wear – 2009. – 267, № 1–4. – P. 292–298.
3. Ledovs'kykh V.M., Levchenko S.V., Tulainov S.M. Synergistic Extrema of the Mixtures of Corrosion Inhibitors for Metals in Aqueous Salt Solutions // Materials Science – 2014. – V. 49. Issue 6. – P. 827–832.
4. Francisco J. O., Janick F. A., and Raina M.M. Stability Constants for the Complexation of Various Metals with a Rhamnolipid Biosurfactant // J. Environmental Quality – 2001. – V. 30. – P. 479–485.
5. Simine D. Di, Sayer J. A., Gadd G. M. Solubilization of zinc phosphate by a strain of Pseudomonas fluorescens isolated from a forest soil // Biol Fertil Soils – 1998. – V. 28. – P. 87–94.
6. Похмурський В.І., Зінь І.М., Кондир А.І., Хлопик О.П. Спосіб експрес-оцінки ефективності інгібіторів корозії за умов механічного руйнування пасивної плівки на поверхні металу: пат. 81047 Україна МПК G01N 17/00, C23F 11/00. заявл. 28.09.2012. Опубл. 25.06.2013, Бюл.№ 12.
7. Квантово-хімічний розрахунок електронної структури інгібувальних комплексів рамноліпиду з металами / С.А. Корній, В.І. Похмурський, В.І. Копилець, І.М. Зінь, Н.Р. Червінська // Фізико-хімічна механіка матеріалів – 2016. – Т. 52, № 5. – С. 7–18.
8. Jourgé Rituerto Sin. Investigation of the corrosion and tribocorrosion behaviour of metallic biomaterials. PhD Thesis. Luleå University of Technology, 2015. – 196 p.