

doi: <https://doi.org/10.15407/dopovidi2018.02.093>

УДК 620.197.3

**І.М. Зінь¹, С.А. Корній¹, О.В. Карпенко²,
М.Б. Тимусь¹, О.П. Хлопик¹, В.І. Похмурський¹**

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

² Відділення фізико-хімії горючих копалин Інституту фізико-органічної хімії і вуглекислоти
ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Львів

E-mail: zin@ipm.lviv.ua, pokhmurs@ipm.lviv.ua

Інгібування корозії алюмінієвого сплаву продуктами мікробіологічного синтезу

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.І. Похмурським

*Встановлено, що поверхнево-активний продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas sp. PS-17* (рамнолітідний біокомплекс) здатний ефективно інгібувати корозію механічно активованого алюмінієвого сплаву в синтетичному кислому дощі. Показано, що ефективність інгібування збільшується з підвищенням концентрації біоПАР до досягнення критичної концентрації міцелоутворення. Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР на поверхні сплаву з формуванням бар'єрної плівки та утворенні малорозчинної комплексної сполуки рамнолітід–іон алюмінію на анодних ділянках металу. Додавання в корозійне середовище біоПАР у 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві на стадії репасивації порівняно з неінгібованим середовищем.*

Ключові слова: *інгібітор, біоПАР, рамнолітід, корозійно-електрохімічні дослідження, алюмінієвий сплав, електронна структура.*

Для захисту металоконструкцій від корозії широко використовують органічні та неорганічні інгібітори, синтезовані з відходів коксохімічних виробництв, імідазоліни та інші продукти хімічного синтезу. Однак багато ефективних інгібіторів, зокрема на основі хроматів та піридинів, є екологічно небезпечними і їх застосування спричинює значне забруднення навколишнього середовища. Тому сьогодні увагу дослідників привертають екологічно чисті “зелені” інгібітори [1, 2], отримані з рослинної сировини або відходів її переробки, які є ефективними в низьких концентраціях та мають високий ефект післядії, що робить їх застосування економічно вигідним. Переважно такі інгібітори отримують з відходів ріпакової, гірчичної та інших олій або кісточкових відходів плодово-ягідних культур і шкаралупи горіхів, у складі яких містяться таніни, алкалоїди, катехіни, флавоноїди та інші сполуки, які використовують для протикорозійного захисту металів у кислих середовищах [3–5]. Проте внаслідок нестабільності хімічного складу вихідної сировини різних регіонів протикоро-

© І.М. Зінь, С.А. Корній, О.В. Карпенко, М.Б. Тимусь, О.П. Хлопик, В.І. Похмурський, 2018

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2018. № 2

93

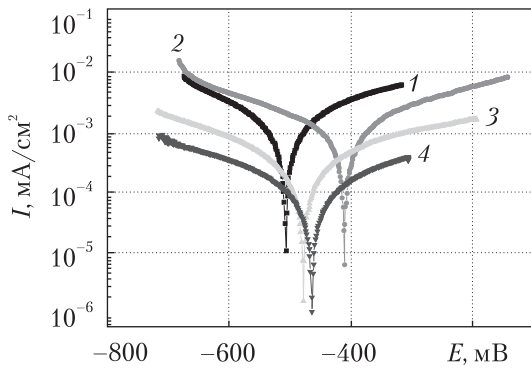


Рис. 1. Поляризаційні криві алюмінієвого сплаву Д16Т після витримки 48 год у синтетичному кислому дощі з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,06 г/л; 3 – 0,1 г/л; 4 – 0,5 г/л

бактеріального штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 [9, 10] – унікальною природною композицією позаклітинних рамноліпідів з полісахаридом альгінатної природи.

Нами було виявлено [11], що рамноліпідний біокомплекс та супернатант культуральної рідини штаму *Pseudomonas* sp. PS-17, до складу якого РБК входить у відносно невеликих концентраціях, інгібують корозію алюмінієвого сплаву Д16Т (аналога АА 2024) у дистильованій воді та 0,1 %-му розчині натрію хлориду. Ефективність інгібування підвищується зі збільшенням їх концентрації. Слід відзначити, що обидві біоПАР захищали алюмінієвий сплав за звичайних умов при наявності на його поверхні стабільної оксидної плівки. Однак на практиці конструкції з алюмінієвих сплавів часто працюють в умовах механічного навантаження, зокрема трибокорозії, коли пасивна оксидна плівка на металі механічно пошкоджується. Тому становило інтерес дослідження захисної дії РБК на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву Д16Т, який широко застосовується в усіх галузях промисловості.

Методика досліджень. Інгібування корозії відповідно підготовлених зразків алюмінієвого сплаву вивчали за умов кімнатної температури методом потенціодинамічної поляризації на потенціостаті Gill AC, швидкість розгортки потенціалу становила 2 мВ/с. Вимірювання здійснювали за триелектродною схемою: робочий електрод – сплав Д16Т, електрод порівняння – хлоридсрібний насичений, допоміжний – платиновий. Струми корозії сплаву визначали екстраполяцією тафелівських ділянок поляризаційних кривих за допомогою комп'ютерної програми ACM Analysis v4.

Корозійним середовищем слугував синтетичний кислий дощ такого складу: 3,18 г/л H_2SO_4 + 4,62 г/л $(NH_4)_2SO_4$ + 3,20 г/л Na_2SO_4 + 1,58 г/л HNO_3 + 2,13 г/л $NaNO_3$ + 8,48 г/л $NaCl$ з рН 4,5 з додаванням до нього РБК у кількості активної речовини 0,06; 0,1 та 0,5 г/л.

Дослідження ефективності інгібування корозії алюмінієвого сплаву з механічно активною поверхнею проводили на спеціальному пристрої-гільйотині за методикою [12]. Зразок у вигляді дроту діаметром 3 мм зі сплаву Д16Т подавали крізь ущільнений отвір у комірку з інгібованим корозійним розчином до міні-гільйотини з керамічним непровідним лезом. За допомогою потенціостата, електрода порівняння та допоміжного електрода на

зійні характеристики таких інгібіторів змінюються в широкому діапазоні, що обмежує їх широке застосування в промисловості і вимагає додаткових досліджень.

Останніми роками для створення нових інгібіторів використовують поверхнево-активні речовини (біоПАР), одержані шляхом мікробного синтезу, які є екологічно безпечними природними матеріалами [6–8]. Ефективність біоПАР зумовлена їх здатністю в малих концентраціях істотно знижувати поверхневий і міжфазний натяг водних розчинів, утворювати дрібнодисперсні та стабільні емульсії. До таких речовин належить поверхнево-активний рамноліпідний біокомплекс (РБК), який є продуктом біосинтезу

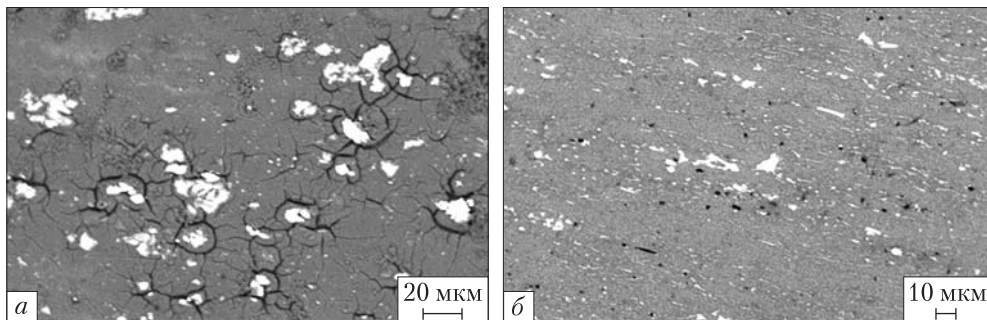


Рис. 2. Електронно-мікроскопічне зображення поверхні сплаву Д16Т після 7 діб витримки в кислому дощі без інгібітора (а) та з додаванням 0,5 г/л РБК (б)

торці дроту після зрізання утримували стаціонарне значення потенціалу вільної корозії сплаву у вихідному стані, одночасно фіксуючи струм його анодної поляризації.

Для прогнозування реакційної здатності РБК проводили квантово-хімічні розрахунки електронної структури молекул монорамноліпиду, яка складає структурну основу поверхнево-активного РБК із використанням квантово-хімічної програми ORCA 2.8 за допомогою методу теорії функціонала густини (DFT) в узагальненому градієнтному наближенні (GGA) для обмінно-кореляційного функціонала B3LYP [13] і базисного набору 6-31G для атомів кисню, водню та вуглецю. В результаті розрахунку отримували повну енергію молекули E , її теплоту утворення H , енергії вищої зайнятої E_{HOMO} та нижчої вільної E_{LUMO} молекулярних орбіталей, значення енергетичної щілини $\Delta = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$, потенціал іонізації кластера, розподіл атомних зарядів за схемою Маллікена та інші похідні характеристики.

Результати досліджень та їх обговорення. На основі поляризаційних досліджень виявлено зменшення анодних та катодних струмів сплаву Д16Т в кислому дощовому розчині з різною концентрацією РБК (рис. 1). Якщо у разі вмісту біоПАР 0,06 г/л цей ефект майже непомітний, то зі збільшенням його концентрацій інгибування електродних реакцій на сплаві значно зростає. У всіх розчинах спостерігається переважно змішаний катодно-анодний контроль корозії металу. Потенціал корозії алюмінієвого сплаву у разі менших концентрацій сурфактанта-інгібітора зміщений у бік позитивних значень (див. рис. 1), що може свідчити про першочергову адсорбцію органічних молекул на анодних ділянках металу з подальшим перекриттям усієї поверхні металу зі збільшенням вмісту РБК у середовищі. Зі зростанням концентрації РБК у корозійному розчині струми корозії металу значно зменшуються. Так, після 48 год витримки алюмінієвого сплаву в кислому дощі, що містить 0,5 г/л РБК, струми корозії стають нижчими більш ніж на порядок порівняно з неінгібованим середовищем. Слід відзначити, що зменшення вмісту РБК у корозійному середовищі з 0,1 до 0,06 г/л призводить до різкого збільшення швидкості корозії сплаву, що пов'язано з досягненням концентрації, меншої за критичну для міцелоутворення (ККМ). Протягом 120 год випробувань найнижчі струми корозії алюмінієвого сплаву в межах 0,65–0,8 мА/см² спостерігали в синтетичному кислому дощі, інгібованому РБК у концентрації 0,5 г/л. Слід відзначити, що зі збільшенням вмісту РБК у корозійному розчині з 0,1 до 0,5 г/л густина струму саморозчинення алюмінієвого сплаву зменшується орієнтовно на 1,0–1,5 мА/см², тоді як зі зміною концентрації в межах 0,06–0,1 г/л — падає в середньому на 6,0–6,5 мА/см².

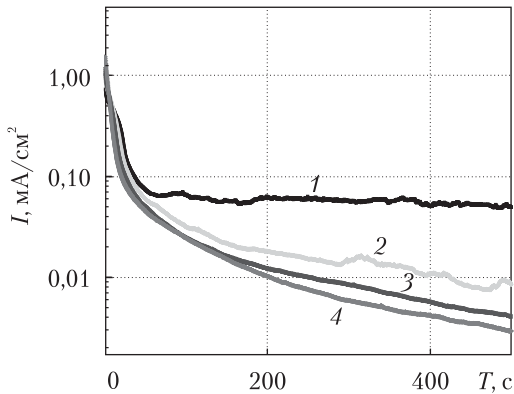


Рис. 3. Часові залежності густини струму поляризації за потенціалу вільної корозії зразка сплаву Д16Т після гільйотинування в слабокислому дощовому розчині з різною концентрацією РБК: 1 – неінгібований розчин; 2 – 0,1 г/л; 3 – 0,25 г/л; 4 – 0,5 г/л

погіршення електронної провідності поверхні зразка, виявлене під час електронно-мікроскопічних досліджень.

Далі протикорозійну ефективність РБК досліджували за умов механічного руйнування оксидної плівки на алюмінієвому сплаві та утворення ювенільної поверхні. Вивчали густину струму анодної поляризації сплаву за потенціалу вільної корозії після розрізання дроту на пристрої-гільйотині. При цьому в момент гільйотинування зразка в корозійному середовищі густина струму різко зростала протягом кількох мілісекунд, а потім поступово зменшувалася за степеневим законом. Така залежність густини струму свідчить про відновлення на поверхні металу захисної плівки при відсутності її повторної механічної активації. Встановлено (рис. 3), що після 500 с репасивації свіжоутвореної поверхні сплаву Д16Т у розчині з РБК густина струму i_p у 8–12 разів менша порівняно з неінгібованим середовищем. Зі збільшенням концентрації біоПАР у розчині густина струму поляризації падає, що може бути спричинено формуванням на поверхні сплаву оксидної плівки в неінгібованому розчині та комбінованого оксидного та органічного шару в розчинах з РБК.

Густина струму поляризації металу після різання дроту в корозійному розчині збільшується на три порядки і протягом першої секунди досягає максимального значення. Далі відбувається повільне її зменшення (див. рис. 3). Часова залежність струму після гільйотинування дроту з алюмінієвого сплаву складається з двох характерних частин – крутої і похилої, яка свідчить про утворення захисної плівки (репасивацію) після механічної активації пасивного металу в корозійних розчинах і зазвичай описується експоненціальним законом [14].

На рис. 4 наведено приклад використання в даному дослідженні подвійної експоненціальної функції $I = I_1 \exp(-\tau/t_1) + I_2 \exp(-\tau/t_2) + I_3$, де τ – час, с; I_1, I_2 – максимальна густина струму двох складових експоненціальної залежності; t_1 і t_2 – часові константи, які характеризують кожну складову та відповідають швидкості репасивації металу; I_3 – густина струму, що спостерігається за стаціонарних умов корозії алюмінієвого сплаву. Такий підхід був використаний для наближення часових залежностей густини струму поляризації

По досягненні ККМ біосурфактанта (близько 0,1 г/л) у корозійному розчині поверхня металу повністю перекривається адсорбційною органічною плівкою і подальше збільшення концентрації інгібітора не приводить до істотного зростання захисного ефекту.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями виявлено (рис. 2), що на поверхні алюмінієвого сплаву поблизу катодних інтерметалічних включень після 7 діб витримки в кислому дощовому розчині утворюються локальні корозійні ураження, навколо яких скупчуються гелеподібні продукти корозії алюмінію. Водночас зразок сплаву Д16Т у розчині кислого дощу, інгібованому 0,5 г/л РБК, не показує жодних ознак корозії, внаслідок формування на його поверхні тонкої органічної плівки. На утворення цієї плівки вказує деяке

алюмінієвого сплаву за умов репасивації в розчинах, інгібованих РБК (див. рис. 3). Перша частина експоненціальної залежності – $I_1 \exp(-\tau/t_1)$ – характеризує відновлення оксидного шару на поверхні металу, друга – $I_2 \exp(-\tau/t_2)$ – описує процес потовщення оксидної плівки. На основі значень параметрів t_1 та t_2 (таблиця) можна зробити висновок про те, що поверхнева захисна плівка на сплаві відновлюється, ущільнюється і зростає в товщину швидше зі збільшенням концентрації біоінгібітора в корозійному розчині. Оксидна плівка на сплаві D16T не є однорідною через наявність у його складі інтерметалічної фази. На алюмінієвій матриці вона відносно товста і щільна, але на поверхні інтерметалічних включень набагато тонша і має структурні дефекти. Через це відновлення щільної оксидної плівки на свіжоутвореній поверхні алюмінієвого сплаву може бути ускладнене. Адекватна апроксимація залежності репасивації алюмінієвого сплаву в неінгібованому кислому дощі (див. рис. 3, крива 1) з використанням подвійної експоненціальної залежності не досягається. Цілком імовірно, що в цьому випадку поверхня катодних включень належним чином не захищається оксидною плівкою. Це підтверджує високе значення параметра t_1 одинарної експоненціальної залежності репасивації алюмінієвого сплаву в неінгібованому середовищі. На основі даних струму поляризації можна припустити, що біосурфактант модифікує оксидну плівку, що формується на свіжоутвореній поверхні, підвищуючи її корозійну стійкість. Зменшення густини струму поляризації пояснюється відновленням оксидних плівок на поверхні сплаву в неінгібованому середовищі та/або утворенні на поверхні металу органічного шару в розчині, інгібованому біосурфактантом.

Молекула рамноліпиду містить у своїй структурі карбонільну, карбоксильну та гідроксильні функціональні групи [9], які найбільш імовірно визначають його реакційну здатність. Результати квантово-хімічного розрахунку показують, що електронні характеристики молекули монорамноліпиду є важливими параметрами для прогнозування її реакційної

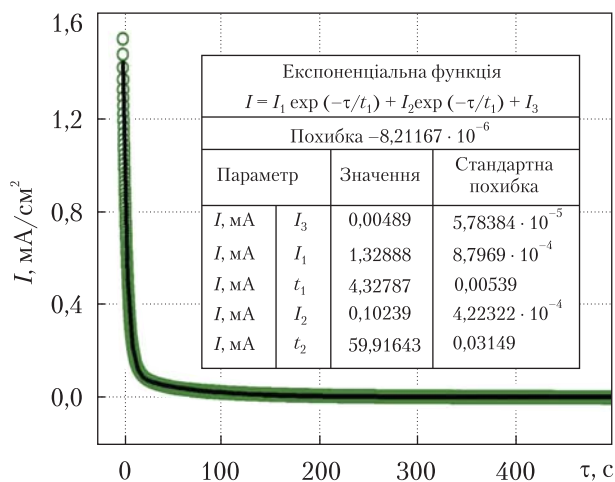


Рис. 4. Теоретичне наближення часової залежності густини струму поляризації алюмінієвого сплаву (крива 4 на рис. 3) подвійною експоненціальною функцією

Таблиця 1. Параметри репасивації t_1 та t_2 дроту з алюмінієвого сплаву після його гільйотинування, обчислені з використанням експоненціальної залежності $I = I_1 \exp(-\tau/t_1) + I_2 \exp(-\tau/t_2) + I_3$

Параметр репасивації	Кислий дощ*	Дощ + + 0,1 г/л РБК	Дощ + + 0,25 г/л РБК	Дощ + + 0,5 г/л РБК
t_1	16,7	11,12	8,33	4,33
t_2	—	122,56	91,86	59,92

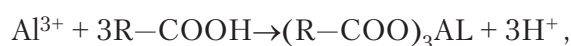
* Цей розрахунок зроблено з використанням моделі $I = I_1 \exp(-\tau/t_1) + I_3$

здатності на поверхні металу. Розраховане значення дипольного моменту монорамноліпиду (3,63 Д) приблизно в два рази більше, ніж у молекули води, що вказує на можливість конкурентної адсорбції біоПАР на поверхні металу. Нами отримано негативне значення енергії $E_{\text{НОМО}}$ молекули монорамноліпиду, що свідчить про фізичний механізм адсорбції її на поверхні. Досить високе числове значення $E_{\text{НОМО}}$ (8,664 еВ) вказує на донорні властивості молекули, тобто свідчить про передачу електронів до акцепторного металічного атома з низькою енергією та незайнятими молекулярними орбіталями і, відповідно, адсорбцію монорамноліпиду на поверхні металу. Тому, імовірно, молекула рамноліпиду буде здатна до адсорбції на анодних ділянках, де є вдосталь іонізованих іонів металу, та утворення комплексної сполуки.

З іншого боку, отримане нами числове значення ширини енергетичної щілини рамноліпиду значно вище (7,785 еВ) порівняно, наприклад, із відомими інгібіторами, які містять аміногрупи ($\approx 3-4$ еВ). Це свідчить про низьку реакційну здатність загалом молекули, що підтверджується розрахунками її параметрів жорсткості (3,89 еВ) та м'якості (0,26 еВ). Цьому сприяє, на нашу думку, просторова будова молекули, функціональні групи якої знаходяться в різних площинах, та наявність гідрофобних вуглецевих ланцюгів.

Молекула рамноліпиду містить функціональні групи з негативним зарядом на атомах кисню. Загальновідомо, що більш негативно заряджені гетероатоми деяких функціональних груп можуть зв'язуватися з поверхневими атомами металу або металічними іонами в середовищі із утворенням міцного хімічного зв'язку за реакцією типу донор—акцептор. Середні значення міллікенівських зарядів на атомі кисню, розраховані нами на функціональних групах рамноліпиду, є такими: $-0,5403$ е (карбоксильна група), $-0,4692$ е (карбонільна група) і $-0,5062$ е (гідроксильні групи).

Тобто захист алюмінієвого сплаву РБК забезпечується не тільки утворенням тонкого адсорбційного шару. Карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на локальних анодних ділянках металу [15]:



де R — рамноліпідний залишок.

Цілком ймовірно, що саме ця реакція зумовлює підвищені захисні властивості РБК на механічно активованій поверхні алюмінієвого сплаву.

Таким чином, на підставі результатів дослідження можна дійти таких висновків.

Поверхнево-активний продукт біосинтезу штаму *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамноліпідний біокомплекс) здатний інгібувати корозію алюмінієвого сплаву Д16Т у синтетичному кислому дощі. Ефективність інгібування зростає зі збільшенням концентрації біоПАР. По досягненні критичної концентрації міцелоутворення подальше підвищення вмісту біоПАР у корозійному середовищі не приводить до істотного збільшення його захисного протикорозійного ефекту.

Механізм інгібування корозії полягає в адсорбції молекул біоПАР гідрофільними карбоксильними або гідроксильними групами із утворенням міцного зв'язку типу $(\text{R}-\text{COO})_3\text{Al}$ на поверхні алюмінієвого сплаву з утворенням бар'єрної плівки, водночас карбоксильні групи рамноліпиду можуть взаємодіяти з іонами алюмінію, утворюючи малорозчинну комплексну сполуку на анодних ділянках сплаву.

РБК ефективно запобігає корозії свіжоутвореної поверхні алюмінієвого сплаву. Він модифікує відновлену оксидну плівку на поверхні сплаву. Аніони біосурфактанта інкорпорується в зовнішні шари захисної плівки. Крім того, рамоніліпід утворює малорозчинну комплексну сполуку з іонами алюмінію, яка може осаджуватися на локальних анодних ділянках сплаву і модифікувати відновлену пасивну плівку, надаючи їй більшої товщини та кращих бар'єрних властивостей.

Робота виконана згідно з проектом №5965 “Створення нових інгібіторів корозії металів для нафтогазової промисловості із застосуванням екологічно безпечних поверхнево-активних речовин” у рамках “Програми цільових досліджень та розвиваючих ініціатив” УНТЦ та НАН України.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Kesavan D., Gopiraman M., Sulochana N. Green inhibitors for corrosion of metals: A review. *Chem. Sci. Rev. Lett.* 2012. **1**. Iss. 1. P.1–8.
2. Rani V.E.A., Basu B.B.J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *Int. J. Corros.* 2012. Art. ID 380217. 15 p. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/380217>
3. Savchenko O.N., Sizaya O.I., Gumenyuk O.L. Use of modified mustard oil in steel corrosion protection. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2005. **41**, № 6. С. 573–580. doi: <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0082-4>
4. Чигиринец Е.Э., Липатов С.Ю. Исследование ингибирующих свойств водных экстрактов косточковых препаратов. *Экотехнологии и ресурсосбережение.* 2003. № 6. С. 38–41.
5. Slobodyan Z.V., Mahlatyuk L.A., Kupovych R.B., Khaburs'kyi Ya.M. Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for medium-carbon steels in water. *Materials Science.* 2015. **50**, Iss. 5. P. 687–697. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9773-4>.
6. Fetouh H.A., Abdel-Fattah T.M., El-Tantawy M.S. Novel Plant extracts as green corrosion inhibitors for 7075-T6 aluminium alloy in an aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2014. **9**. P. 1565–1582.
7. Malik M.A., Hashim M.A., Nabi F., AL-Thabaiti S.A., Khan Z. Anti-corrosion ability of surfactants: A review. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2011. **6**. P. 1927–1948.
8. Monticelli C., Brunoro G., Frignani A., Zucchi F. Surface-active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA 6351. *Corros. Sci.* 1991. **32**, Iss. 7. P. 693–705. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90084-3)
9. Карпенко Є.В., Шульга А.Н., Туровський А.А. Поверхностно-активные соединения культуры *Pseudomonas* species PS-17. *Мікробіол. журн.* 1996. **58**, № 5. С. 18–24.
10. Поверхнево-активний біопрепарат: пат. 71792А Україна. МПК C12N 1/02, C12R 1/38; заявл. 25.12.2003. Опубл. 15.12.2004.
11. Pokhmurs'kyi V.I., Karpenko O.V., Zin I.M., Tymus' M.B., Veselivs'ka H.H. Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media. *Materials Science.* 2014. **50**, Iss. 3. P. 448–453. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9741-4>
12. Спосіб експрес-оцінки ефективності інгібіторів корозії за умов механічного руйнування пасивної плівки на поверхні металу: пат. 81047 Україна. C23F 11/00, C23F 11/00, G01N 17/00, G01N 17/00; заявл. 28.09.2012. Опубл. 25.06.2013.
13. Neese F. The ORCA program system. *Comput. Mol. Sci.* 2012. **2**, Iss. 1. P. 73–78. doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
14. Lu B.T., Luo J.L., Mohammadi F., Wang K., Wan X.M. Correlation between repassivation kinetics and corrosion rate over a passive surface in flowing slurry. *Electrochim. Acta.* 2008. **53**, Iss. 23. P. 7022–7031. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.083>
15. Yin Y., Liu T., Chen S., Liu T., Cheng S. Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater. *Appl. Surf. Sci.* 2008. **255**, Iss. 6. P. 2978–2984. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.088>

Надійшло до редакції 13.11.2017

REFERENCES

1. Kesavan, D., Gopiraman, M. & Sulochana N. (2012). Green inhibitors for corrosion of metals: A review. *Chem. Sci. Rev. Lett.*, 1, Iss. 1, pp.1-8.
2. Rani, B. E. A. & Basu, B. B. J. (2012). Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *Int. J. Corros. Arti.* ID 380217, 15 p. doi: <https://doi.org/10.1155/2012/380217>
3. Savchenko, O. N., Sizaya, O. I. & Gumenyuk, O. L. (2005). Use of modified mustard oil in steel corrosion protection. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 41, No. 6, pp. 573-580. doi: <https://doi.org/10.1007/s11124-005-0082-4>
4. Chygyrynets, O. E. & Lipatov, S. Yu. (2013). Investigation of inhibitory properties of aqueous extracts of bone drugs. *Ekotekhnologiji i resursozberezhennje*, No. 6, pp. 38-41 (in Russian).
5. Slobodyan, Z. V., Mahlatyuk, L. A., Kupovych, R. B. & Khaburs'kyi, Ya. M. (2015). Compositions based on the extracts of oak bark and chips as corrosion inhibitors for mMedium-carbon steels in water. *Mat. Sci.*, 50, No. 5, pp. 687-697. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-015-9773-4>
6. Fetouh, H. A., Abdel-Fattah, T. M. & El-Tantawy, M. S. (2014). Novel plant extracts as green corrosion inhibitors for 7075-T6 aluminium alloy in an aqueous medium. *Int. J. Electrochem. Sci.*, No. 9, pp. 1565-1582.
7. Malik, M. A., Hashim, M. A., Nabi, F., AL-Thabaiti, S. A. & Khan Z. (2011). Anti-corrosion ability of surfactants: A review. *Int. J., Electrochem. Sci.*, 6, pp. 1927-1948.
8. Monticelli, C., Brunoro, G., Frignani, A. & Zucchi, F. (1991). Surface-active substances as inhibitors of localized corrosion of the aluminium alloy AA 6351. *Corros. Sci.*, 32, No. 7, pp. 693-705. doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(91\)90084-3](https://doi.org/10.1016/0010-938X(91)90084-3)
9. Karpenko, O. V., Shulga, A. N. & Turovskii, A. A. (1996). Poverchnostno-aktivnyje sojedenenija kultury *Pseudomonas* species PS-17. *Mikrobiol. Zhur.*, 58, No. 5, pp. 18-24 (in Russian).
10. Pat. 71792A UA, IPC C12 N 1/02, C12 R 1/38, Surface active biopreparate, Karpenko, O.V., Martyniuk, N.V., Shulga, O.M., Pokynbroda, T.Ya., Vildanova, R.I., Shczeglova, N.S., Publ. 15.12.2004 (in Ukrainian).
11. Pokhmurs'kyi, V. I., Karpenko, O. V., Zin, I. M., Tymus', M. B. & Veselivs'ka, H. H. (2014). Inhibiting action of biogenic surfactants in corrosive media. *Mat. Sci.*, 50, No. 3, pp. 448-453. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-014-9741-4>
12. Pat. 81047 UA, IPC C23F 11/00, C23F 11/00, G01N 17/00, G01N 17/00, Method of express evaluation of the effectiveness of corrosion inhibitors in the conditions of mechanical destruction of a passive film on the metal surface, Pokhmurskii, V.I., Zin, I.M., Kondyr, A.I., Hklopyk, O.P., Publ. 25.06.2013 (in Ukrainian).
13. Neese, F. (2012). The ORCA program system. *Comput. Mol. Sci.*, 2, Iss. 1, pp. 73-78. doi: <https://doi.org/10.1002/wcms.81>
14. Lu, B. T., Luo, J. L., Mohammadi, F., Wang, K. & Wan, X. M. (2008). Correlation between repassivation kinetics and corrosion rate over a passive surface in flowing slurry. *Electrochim. Acta*, 53, No. 23, pp. 7022-7031. doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.083>
15. Yin, Y., Liu, T., Chen, S., Liu, T. & Cheng, S. (2008). Structure stability and corrosion inhibition of superhydrophobic film on aluminum in seawater. *Appl. Surf. Sci.*, 255, No. 6, pp. 2978-2984. doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.08.088>

Received 13.11.2017

*І.М. Зінь*¹, *С.А. Корній*¹, *О.В. Карпенко*²,
*М.Б. Тимусь*¹, *О.П. Хлопик*¹, *В.І. Похмурський*¹

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

² Відділення фізико-хімії горючих ископаємих Інститута фізико-органічної хімії і углевих ім. Л.М. Литвиненко НАН України, Львів
E-mail: zin@ipm.lviv.ua, pokhmurs@ipm.lviv.ua

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА
ПРОДУКТАМИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Установлено, что поверхностно-активный продукт биосинтеза штамма *Pseudomonas* sp. PS-17 (рамнолипидный биокомплекс) способен эффективно ингибировать коррозию механически активированного алюминиевого сплава в синтетическом кислом дожде. Показано, что эффективность ингибирования увеличи-

вається з відростанням концентрації біоПАР до досягнення критичної концентрації мицеллоутворення. Механізм інгибування корозії заключається в адсорбції молекул біоПАР на поверхні сплаву з формуванням бар'єрної плівки і утворенні малорастворимого комплексного з'єднання рамноліпід—іон алюмінію на анодних ділянках металу. Додавання в корозійну середу біоПАР в 2–4 рази збільшує швидкість відновлення захисної плівки на алюмінієвому сплаві на стадії репасивації порівняно з неінгибованою середою.

Ключові слова: *інгібітор, біоПАР, рамноліпід, корозійно-електрохімічні дослідження, алюмінієвий сплав, електронна структура.*

*I.M. Zin¹, S.A. Korniy¹, O.V. Karpenko²,
M.B. Tymus¹, O.P. Khlopyk¹, V.I. Pokhmurskii¹*

¹ Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv

² Lviv Department of Lytvynenko Institute of Physico-Organic Chemistry
and Coal Chemistry of the NAS of Ukraine, Lviv

E-mail: zin@ipm.lviv.ua, pokhmurs@ipm.lviv.ua

INHIBITION OF THE CORROSION OF AN ALUMINUM ALLOY BY PRODUCTS OF MICROBIOLOGICAL SYNTHESIS

The surface-active product of the *Pseudomonas* sp PS-17 strain biosynthesis (ramnolipid biocomplex) can provide the effective corrosion inhibition of the mechanically activated surface of aluminum alloys in a synthetic acid rain. The efficiency of the inhibition becomes stronger with increasing the biosurfactant concentration. However, above the critical micelle concentration (CCM), the further improvement in the inhibition is minor. The mechanism of corrosion inhibition consists in the adsorption of biosurfactant molecules on the alloy surface with the formation of a barrier film and in the formation of a low-soluble complex compound by the interaction of rhamnolipids with aluminium ions on anode metal areas. Adding the biosurfactant to the corrosive environment increases the rate of protective film recovery on the aluminum alloy at the repassivation stage by 2 ... 4 times as compared with the uninhibited solution.

Keywords: *inhibitor, biosurfactant, rhamnolipid, corrosion and electrochemical studies, aluminum alloy, electronic structure.*