

УДК 620.197

С.А. Корній ^а, І.М. Зінь ^{а, б}, О.П. Хлопик ^а, Р.Д. Остапів ^в, Н.Й. Сободош ^а

ІНГІБУВАННЯ КОРОЗІЇ АЛЮМІНІЄВОГО СПЛАВУ КОМПОЗИЦІЄЮ НА ОСНОВІ НАТРІЙ АЛЬГІНАТУ В НЕЙТРАЛЬНОМУ ХЛОРИДОВІСНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

^а Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України, м. Львів, Україна^б Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна^в Державний науково-дослідний інститут ветеринарних препаратів та кормових добавок, м. Львів, Україна

Досліджено інгибування корозії алюмінієвого сплаву в нейтральному хлоридовмісному середовищі за допомогою екологічно безпечної композиції на основі натрій альгінату та цинк ацетату. Встановлено, що протикорозійна ефективність композиції досягала максимальних значень за рівного співвідношення її компонентів, при цьому ступінь захисту металу становив 85–95%. Молекули альгінату завдяки своїм гідроксильним і карбоксильним функціональним групам здатні адсорбуватися на поверхні алюмінієвого сплаву та утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами Zn^{2+} , які вивільняються під час розчинення цинк ацетату. У результаті адсорбційна альгінатна плівка стає більш щільною, що підвищує її захисні властивості. На катодних ділянках алюмінієвого сплаву формуються захисні шари цинк гідроксиду, які сповільнюють катодну реакцію відновлення кисню. Крім того, ацетат-іони також виявляють протикорозійний ефект завдяки своїй здатності адсорбуватися на поверхні металу. Формування захисної плівки на поверхні сплаву в інгібованих розчинах підтверджено результатами електрохімічної імпедансної спектроскопії, сканівної електронної мікроскопії та енергодисперсійного рентгенівського аналізу.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, корозія, хлоридовмісне середовище, інгібувальна композиція, натрій альгінат, цинк ацетат, хроматографія, протикорозійна ефективність.

DOI: 10.32434/0321-4095-2025-159-2-75-86

Вступ

Завдяки вдалому поєднанню фізико-механічних та технологічних характеристик алюмінієві сплави широко використовують в багатьох галузях промисловості. Для підвищення міцності алюмінієві сплави додатково легують різними елементами, які водночас, знижують їх корозивну тривкість [1]. Одним із найбільш простих, ефективних та економічно вигідних методів гальмування корозії металів є використання інгібіторного захисту [2]. Відомі на сьогодні синтетичні сполуки, які широко використовують для

захисту металів від корозії, у більшості випадків токсичні та несуть загрозу довкіллю. Альтернативою таким речовинам можуть слугувати інгібітори, одержані з відновлювальної рослинної сировини. Тут вартими уваги є природні біополімери, зокрема, альгинати, які одержують з бурих водоростей. [3,4]. Інгибування корозії металу натрій альгінатом пов'язано з наявністю у його структурі великої кількості гідроксильних ($-OH$) і карбоксильних ($-COOH$) груп з неподіленою парою електронів у кожній із них [4]. Через ці групи альгінат натрію взаємодіє з металевими по-

© С.А. Корній, І.М. Зінь, О.П. Хлопик, Р.Д. Остапів, Н.Й. Сободош, 2025



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Corrosion inhibition of aluminum alloy by a sodium alginate-based composition in a neutral chloride-containing environment

верхніми, утворюючи шар корозійностійкої органічної плівки. Цей полісахарид забезпечує задовільне інгібування металів і сплавів у середовищах різної агресивності [5,6]. Водночас повідомляється [7,8] про можливість підвищення захисної ефективності натрій альгінату за поєднання в одній композиції з речовинами співсинергістами. Відомі випадки підсилення захисної дії полісахаридів за одночасного використання з солями карбонових кислот [9]. Зокрема, показано [10], що екологічно безпечна композиція на основі цинк ацетату та природного полісахариду (гуміарабіку) забезпечує високу ефективність у пригніченні корозії алюмінієвого сплаву в нейтральному середовищі.

Тому метою роботи було дослідити ефективність захисної дії композиції на основі натрій альгінату та цинк ацетату на алюмінієвому сплаві у нейтральному хлоридовмісному середовищі.

Методика експерименту

Для досліджень використовували зразки алюмінієвого сплаву Д16Т з таким хімічним складом (мас. %): 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. Робоча площа зразка алюмінієвого сплаву 1 см². Зразки перед зануренням у корозивне середовище обробляли шліфувальним папером, марок Р320 та Р600 і знежирювали ацетоном. Досліджували за кімнатної температури 20±2°C.

Корозивним середовищем слугував 0,1%-ний розчин натрій хлориду, в який додавали як інгібітори корозії природний полісахарид – натрій альгінат (C₆H₇O₆Na)_n та сіль ацетатної кислоти ((CH₃COO)₂Zn). Структурні формули речовин наведені на рис. 1. Для інгібування середовища використовували ці сполуки як окремо, так і їх композиції. Співвідношення компонентів натрій альгінату та цинк ацетату у композиції становило: 1 до 1, 1 до 3 та 3 до 1, зі сталою сумарною концентрацією 1 г/дм³.

Електрохімічну поведінку зразків алюмінієвого сплаву у корозивному та інгібованих розчинах досліджували методом потенціодинамічної поляризації, використовуючи потенціостат/гальваностат VersaStat 3 (AMETEK Scientific Instruments), насичений електрод порівняння Ag/AgCl та допоміжний платиновий електрод. Швидкість сканування потенціалу становила 2 мВ/с.

Значення густини струму корозії отримували з поляризаційних кривих графо-аналітичним методом. Ступінь захисту металу η(%) в інгібованих середовищах розраховували за наступною формулою

$$\eta = \frac{i_1 - i_2}{i_1} \cdot 100\%,$$

де i_1 та i_2 – швидкості корозії (в одиницях густини струму, мА/см²) в неінгібованому та в інгібованому розчинах, відповідно.

Імпедансні спектри алюмінієвого сплаву знімали за потенціалу вільної корозії у діапазоні частот 10000–0,01 Гц. Амплітуда прикладеного сигналу становила 10 мВ.

Дані спектроскопії електрохімічного імпедансу аналізували за допомогою спеціального програмного забезпечення ZSimpWin з використанням відповідної еквівалентної схеми (рис. 2).

Морфологію та елементний склад поверхні зразка алюмінієвого сплаву після 7 діб експозиції у досліджуваних розчинах вивчали на сканівному електронному мікроскопі EVO-40XVP зі системою енергодисперсійного мікроаналізу INCA Energy 350. Зовнішній вигляд зразків оцінювали з використанням USB-мікроскопа Kronos за збільшення у 10 разів.

Компонентний склад досліджуваних речовин вивчали за допомогою системи високо-ефективної рідинної хроматографії Waters з вико-

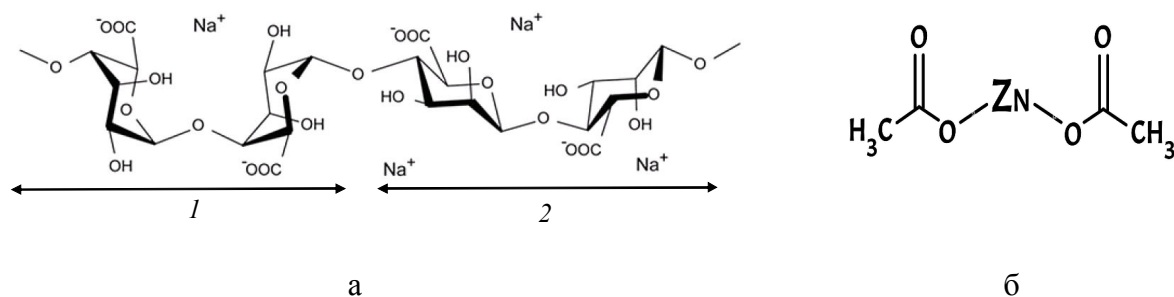


Рис. 1. Структурні формули речовин: а – натрій альгінат (1 – α-L-гіалуринова кислота; 2 – β-D-мануринова кислота); б – цинк ацетат

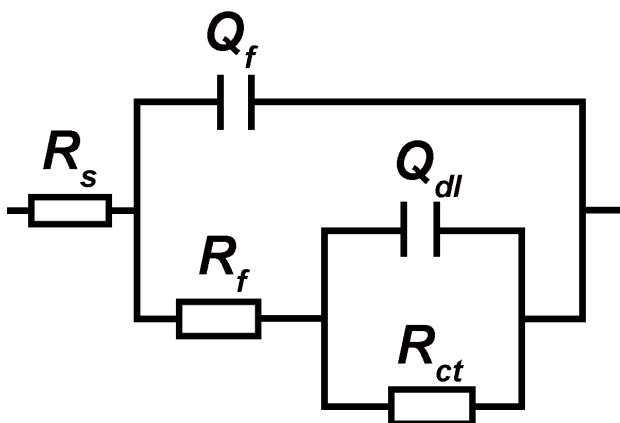


Рис. 2. Еквівалентна електрична схема, яка моделює корозію алюмінієвого сплаву: R_s – опір корозивного середовища; Q_f – елемент сталої фази захисної поверхневої плівки на сплаві; R_f – опір електролітичного середовища в порах захисної плівки; Q_{dl} – елемент сталої фази електричного подвійного шару на металі; R_{ct} – опір перенесенню заряду металу

ристанням хроматографічної колонки Luna Omega Polar C18 250*4,6 та діодноматричного детектора Waters 996. Вихідні розчини цинк ацетату, натрій альгілату та їх суміші розчиняли у воді, очищеній до 1 мг/мл. Рухомою фазою була суміш ацетонітрилу та 0,05 М фосфорної кислоти з рН 3,0 дотитрованим 0,1 М натрій гідроксидом у об'ємному співвідношенні 3:97. Об'єм інжекції складав 0,01 мл, швидкість потоку рухомої фази – 1,0 мл/хв, температура колонки становила 30°C. Обчислення результатів проводили за допомогою програмного забезпечення Empower 2.0. Статистичний аналіз проводили за допомогою програмного забезпечення Microsoft Excel 2010.

Результати та обговорення

На рис. 3 надано потенціодинамічні поляризаційні криві зразків сплаву Д16Т після 24, 48 та 168 годин експозиції у 0,1% розчині NaCl з додаванням натрій альгілату, цинк ацетату та їх композиції. У неінгібованому корозійному середовищі зафіксовано найвищі значення густини струму саморозчинення алюмінієвого сплаву, що вказує на його низьку корозійну стійкість у 0,1% розчині NaCl (рис. 3а, крива 1, табл. 1). Катодні та анодні процеси на поверхні металу відбувалися з високою інтенсивністю, що сприяло активному розвитку корозії. Додавання цинк ацетату (рис. 3а, крива 2) привело до помірного зниження анодного струму, що свідчить про часткове гальмування процесу іонізації алюмінію. Ймовірно, на анодних ділянках сформува-

лася захисна плівка, утворена внаслідок комплексоутворення між Al^{3+} та ацетат-іонами, що сповільнило розчинення металу. Натрій альгілат, застосований окремо, незначно знизив корозійний струм алюмінієвого сплаву. Це пов'язано з утворенням адсорбційної плівки, яка має недостатні бар'єрні властивості щодо проникнення молекул води, іонів кисню та хлорид-іонів. Найнижчі корозійні струми зафіксовано у розчині, що містив комбінацію натрій альгілату та цинк ацетату у співвідношенні 1:1 (рис. 3а, крива 4, табл. 1). У цьому випадку спостерігався дифузійний контроль катодної реакції та значне гальмування анодного розчинення алюмінію, що пояснюється формуванням щільної корозійно-стійкої захисної плівки на поверхні сплаву. Завдяки інгібуванню корозії ступінь захисту металу у цьому середовищі становив 85–98%. Таким чином, застосування комбінації натрій альгілату та цинк ацетату у співвідношенні 1:1 забезпечило найефективніший захист алюмінієвого сплаву АА2024 від корозії у хлоридному середовищі. Поляризаційні залежності після 48 та 168 годин витримування (рис. 3б,в) продемонстрували певний вплив продуктів корозії алюмінію на поверхневий стан сплаву, однак загальні тенденції щодо рівня його корозійної стійкості в різних середовищах залишилися незмінними.

Імпедансні залежності (рис. 4а, б, в, г) підтверджують високі протикорозійні характеристики композиції на основі натрій альгілату та цинк ацетату за співвідношення компонентів 1 до 1 порівняно з неінгібованим середовищем. Так, модуль імпедансу алюмінієвого сплаву за частоти змінного струму 0,1 Гц в інгібованому даною композицією розчині після 3 год та 24 год становить $6,3 \cdot 10^5$ Ом·см² та $5,1 \cdot 10^5$ Ом·см², відповідно. Менш виражений інгібувальний ефект спостерігали за окремого використання цинку ацетату, композицій за співвідношення компонентів 1 до 3 та 3 до 1. Тут параметр $Z_{0,1}$ металу у даних розчинах знаходився в межах $3,13 \cdot 10^4$ – $1,98 \cdot 10^4$ Ом·см², $5,45 \cdot 10^4$ – $3,49 \cdot 10^4$ Ом·см², та $1,61 \cdot 10^4$ – $1,37 \cdot 10^4$ Ом·см² відповідно після 3 та 24 годин експозиції. Використання натрій альгілату як самостійного інгібітору корозії не забезпечило достатнього захисту металу. Його модуль імпедансу знаходився практично на одному рівні із контрольним зразком, що вказує на відсутність помітного інгібуючого ефекту.

На частотній залежності фазового кута алюмінієвого сплаву за використання композиції натрію альгілату та цинку ацетату за співвідношення компонентів 1 до 1 спостерігали розшире-

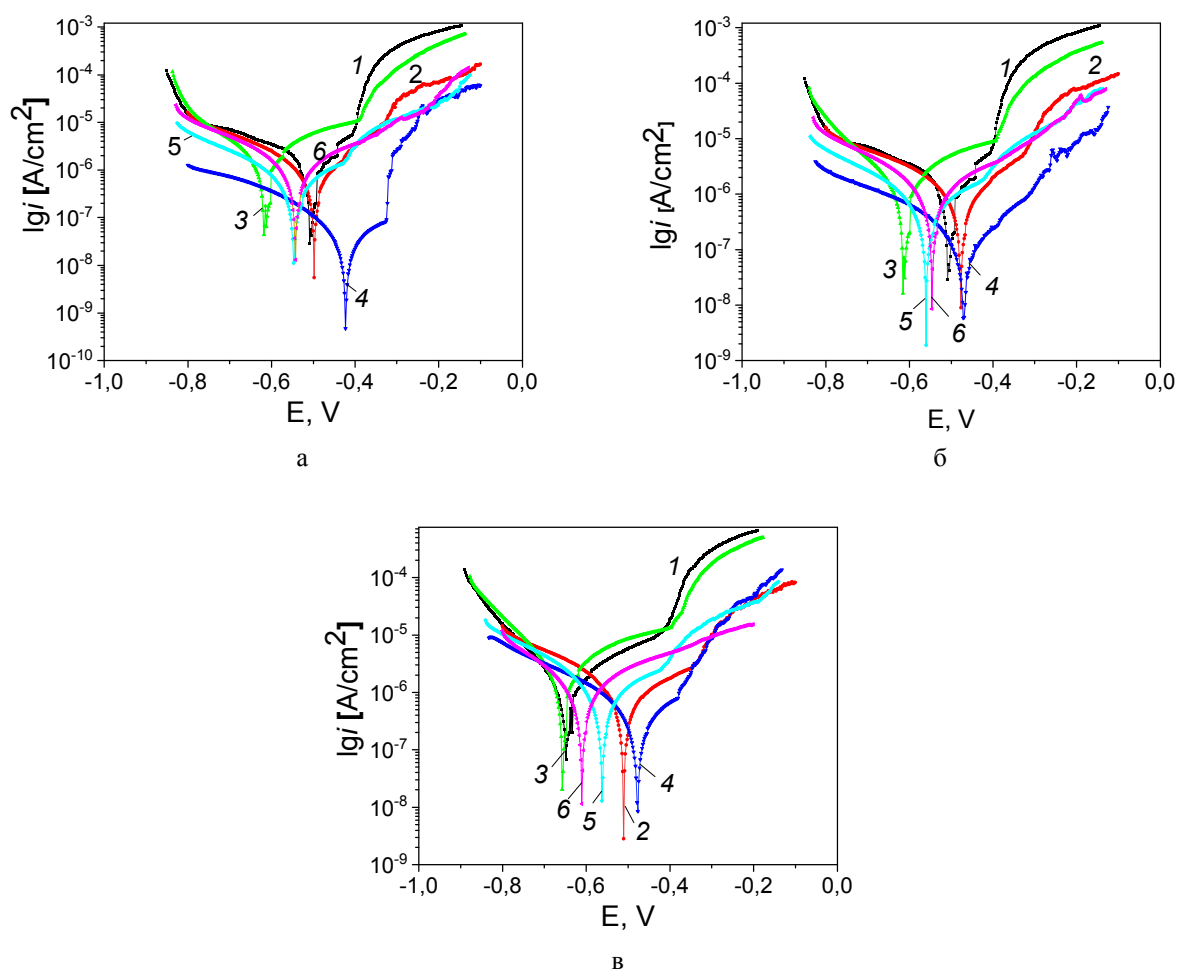


Рис. 3. Поляризаційні криві сплаву після 24 год (а), 48 год (б), 168 год (в) експозиції у 0,1%-ному розчині NaCl (1) та з додаванням інгібітору, г/дм³: 1 – неінгібоване середовище; 2 – цинк ацетат; 3 – натрій альгінат; 4 – натрій альгінат та цинк ацетат за співвідношення 1:1; 5 – натрій альгінат та цинк ацетат за співвідношення 1:3; 6 – натрій альгінат та цинк ацетат за співвідношення 3:1

Таблиця 1

Електрохімічні характеристики сплаву Д16Т після експозиції у контрольному та інгібованих розчинах

Середовище	Електрохімічні параметри								
	$E_{\text{сопг}}, \text{В}$	$i_{\text{сопг}}, \text{А/см}^2$	$\eta, \%$	$E_{\text{сопг}}, \text{В}$	$i_{\text{сопг}}, \text{А/см}^2$	$\eta, \%$	$E_{\text{сопг}}, \text{В}$	$i_{\text{сопг}}, \text{А/см}^2$	$\eta, \%$
	експозиція 24 год			експозиція 48 год			експозиція 168 год		
0,1%-розчин NaCl	-0,5	$1,70 \cdot 10^{-6}$	–	-0,51	$7,90 \cdot 10^{-7}$	–	-0,64	$1,40 \cdot 10^{-6}$	–
1 г/дм³ цинк ацетат	-0,49	$5,12 \cdot 10^{-7}$	70	-0,47	$3,18 \cdot 10^{-7}$	60	-0,50	$5,24 \cdot 10^{-7}$	63
1 г/дм³ натрій альгінат	-0,61	$1,67 \cdot 10^{-6}$	2	-0,61	$6,95 \cdot 10^{-7}$	12	-0,65	$1,18 \cdot 10^{-6}$	16
композиція на основі натрій альгінату та цинк ацетату	1:1	$4,07 \cdot 10^{-8}$	98	-0,46	$7,00 \cdot 10^{-8}$	91	-0,47	$2,08 \cdot 10^{-7}$	85
	1:3	$3,91 \cdot 10^{-7}$	77	-0,55	$2,79 \cdot 10^{-7}$	65	-0,56	$6,37 \cdot 10^{-7}$	55
	3:1	$7,4 \cdot 10^{-7}$	57	-0,54	$5,66 \cdot 10^{-7}$	28	-0,6	$8,85 \cdot 10^{-7}$	37

ний пік максимуму фазового кута (рис. 4в, г). Величина цього максимуму, для обох експозицій, досягала 84° та зміщувалась в область середніх частот змінного струму. Цей результат свідчить, про високі захисні властивості сформованої на поверхні плівки.

Відповідно до аналізу імпедансних залежностей Найквіста для сплаву Д16Т (рис. 4д, е), сумісне застосування натрій альгіна-ту та цинк ацетату у співвідношенні 1:1 у корозивному середовищі приводить до збільшення розміру імпедансного півкола приблизно на два порядки, що свідчить про потужний синергічний протикорозійний ефект інгібіторної композиції. Крім того, дещо сплюснута форма півколових залежностей вказує на наявність двох часових констант, що визначають імпедансну поведінку алюмінієвого сплаву.

У табл. 2 наведені характеристики еквівалентного електричного кола, отримані шляхом моделювання експериментальних імпедансних спектрів алюмінієвого сплаву в контрольному та інгібованих розчинах. За результатами обрахунків, встановлено, що опір переносу заряду подвійного шару R_{ct} є найвищими для зразка, який витримували у розчині з додаванням композиції натрій альгіна-ту та цинк ацетату за рівного співвідно-

шення цих компонентів. Після 3 та 24 годин експозиції його значення становили $7,59 \cdot 10^5$ Ом·см² та $4,41 \cdot 10^5$ Ом·см², відповідно. У той же час виявлено, значне зниження величини Q_{dl} , що пов'язане з блокуванням електрохімічно активної площі металу в результаті адсорбції молекул інгібітору на межі розділу метал/розчин [11].

Композиція на основі натрій альгіна-ту та цинк ацетату за співвідношення компонентів 1 до 1 на два порядки підвищує опір плівки R_f та знижує значення провідності Y_0 елемента сталої фази Q_f , яка характеризує ємність плівки, алюмінієвого сплаву у порівнянні з неінгібованим розчином. При цьому згідно з [12], наближення величини показника степеню n елемента сталої фази до 1 свідчить про ідеальну діелектричну поведінку сформованої плівки, характерну для щільних та однорідних структур.

Після 168 годин експозиції зразків в контрольному та інгібованих розчинах поверхню сплаву досліджували методом сканівної електронної мікроскопії (рис. 5). Елементний склад поверхні дюралюмінію, отриманого в ході досліджень, наведено в табл. 2. Виявлено, що поверхня сплаву після експозиції в хлоридному розчині (рис. 5а) та за окремого використання натрій альгіна-ту (рис. 5д) повністю вкрита товстим ша-

Таблиця 2

Характеристики еквівалентного електричного кола (рис. 4), розраховані на основі імпедансних спектрів алюмінієвого сплаву в контрольному та інгібованих розчинах

Склад інгібітору		R_{ct} , Ом·см ²	$Q_{dl}(Y_0)$, с ⁿ /Ом·см ²	$Q_{dl}(n)$	R_f , Ом·см ²	$Q_f(Y_0)$, с ⁿ /Ом·см ²	$Q_f(n)$
3 години експозиції							
0,1% NaCl		$1,01 \cdot 10^4$	$6,32 \cdot 10^{-4}$	0,80	$2,65 \cdot 10^3$	$1,84 \cdot 10^{-4}$	0,80
1 г/дм ³ цинк ацетат		$3,05 \cdot 10^4$	$2,48 \cdot 10^{-6}$	0,61	$1,82 \cdot 10^3$	$2,11 \cdot 10^{-6}$	0,91
1 г/дм ³ натрій альгінат		$1,10 \cdot 10^4$	$5,12 \cdot 10^{-4}$	0,80	$4,89 \cdot 10^3$	$1,46 \cdot 10^{-4}$	0,86
композиція на основі натрій альгіна-ту та цинк ацетату	1:1	$7,59 \cdot 10^5$	$3,72 \cdot 10^{-7}$	0,80	$1,17 \cdot 10^5$	$4,70 \cdot 10^{-7}$	0,98
	1:3	$4,85 \cdot 10^4$	$9,31 \cdot 10^{-6}$	0,90	$1,45 \cdot 10^3$	$1,852 \cdot 10^{-6}$	0,80
	3:1	$2,64 \cdot 10^4$	$7,49 \cdot 10^{-5}$	0,51	$3,87 \cdot 10^3$	$2,36 \cdot 10^{-6}$	0,90
24 години експозиції							
0,1% NaCl		$8,90 \cdot 10^3$	$1,09 \cdot 10^{-3}$	0,65	$2,11 \cdot 10^3$	$2,66 \cdot 10^{-4}$	0,87
1 г/дм ³ цинк ацетат		$1,11 \cdot 10^3$	$3,41 \cdot 10^{-5}$	0,79	$9,12 \cdot 10^3$	$2,44 \cdot 10^{-6}$	0,89
1 г/дм ³ натрій альгінат		$5,08 \cdot 10^3$	$8,17 \cdot 10^{-4}$	0,92	$3,54 \cdot 10^3$	$2,57 \cdot 10^{-4}$	0,85
композиція на основі натрій альгіна-ту та цинк ацетату	1:1	$4,40 \cdot 10^5$	$5,15 \cdot 10^{-7}$	1,00	$6,43 \cdot 10^5$	$6,23 \cdot 10^{-7}$	0,95
	1:3	$2,92 \cdot 10^4$	$2,31 \cdot 10^{-5}$	0,70	$1,29 \cdot 10^4$	$1,63 \cdot 10^{-6}$	0,92
	3:1	$2,05 \cdot 10^4$	$8,96 \cdot 10^{-6}$	0,85	$4,72 \cdot 10^3$	$2,20 \cdot 10^{-6}$	0,89

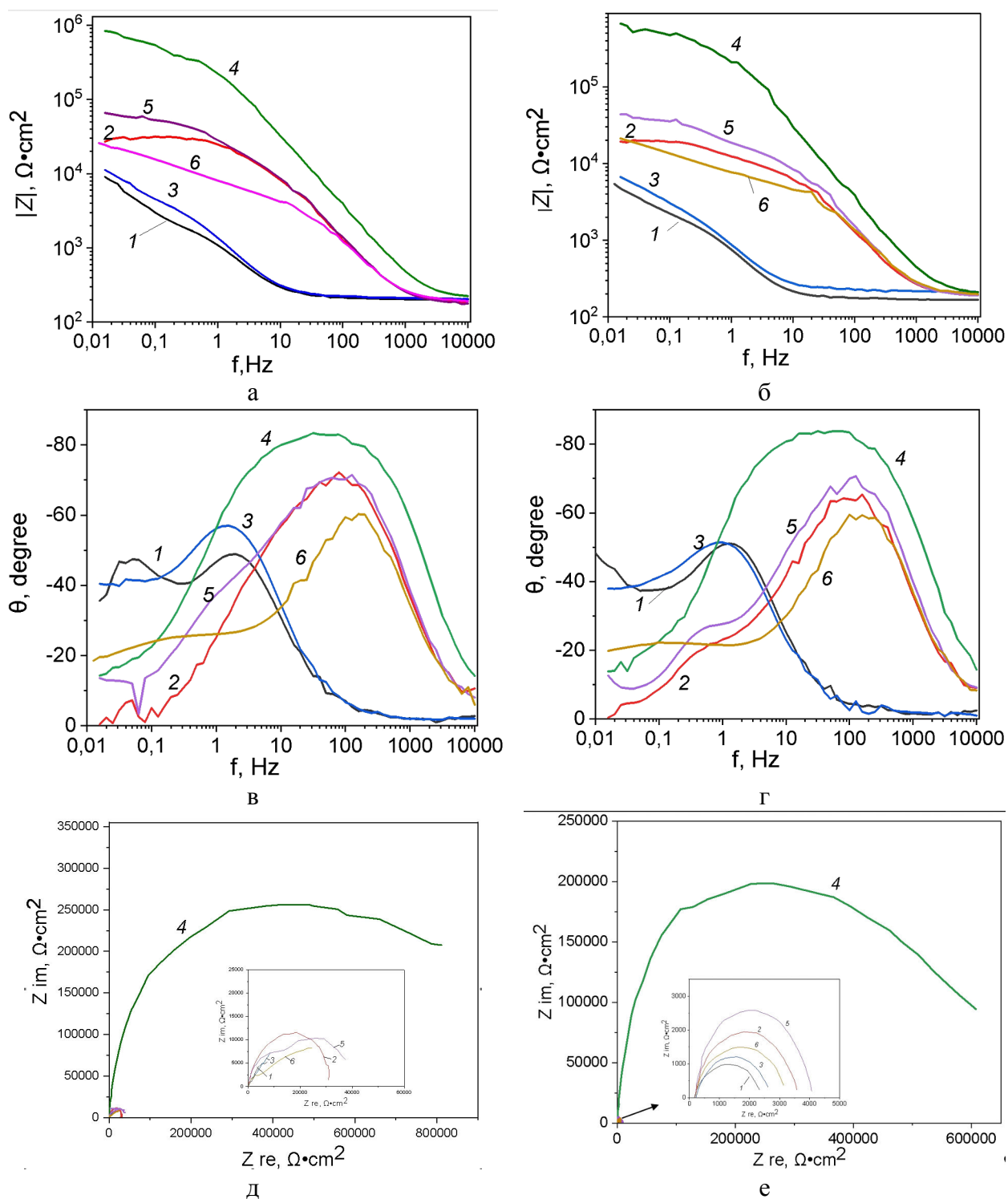


Рис. 4. Криві Бодє (а, б, в, г) та Найквіста (д, е) сплаву Д16Т після 3 годин (а, в, д) та 24 годин (б, г, е) експозиції у 0,1% розчині NaCl (1) та з додаванням інгібітору 1 г/дм³: 2 – цинк ацетату; 3 – натрій альгінату; 4 – натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 1:1; 5 – натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 1:3; 6 – натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 3:1

ром продуктів корозії, про що також свідчить значне зменшення сигналу алюмінію зафіксованого на поверхні металу. Дані енергодисперсійного мікроаналізу вказують на зростання концентрації кисню на поверхні зразків (табл. 2) і ймовірне утворення оксидів/гідроксидів алюмінію. Також в складі продуктів корозії присутня незначна кількість хлору, вірогідно тут можливе також формування хлоридів алюмінію $AlCl_4^-$.

У складі поверхневої плівки, утвореної на дюралюмінієвому сплаві після експозиції в розчинах за одночасного інгібування натрієм альгінатом та цинк ацетатом за різних співвідношень компонентів, виявлено цинк (табл. 2). Це вказує про можливе утворення на катодних ділянках малорозчинних сполук цинку, зокрема гідроксидів. Крім того, значне зниження кількості кисню та повна відсутність хлору на EDX спектрі свідчать про утворення захисної плівки на всій поверхні сплаву.

Візуальний огляд зразків після 7 діб експозиції у неінгібованому корозивному середовищі (рис. 6а) та за додаванням до нього натрій альгінату (рис. 6в) виявив присутність на поверхні сплаву рихлих продуктів корозії біло-сірого кольору. За додавання до корозивного розчину 1 г/дм^3 цинк ацетату поверхня сплаву набувала матового відтінку (рис. 6б). Використання композицій на основі натрій альгінату та цинк ацетату забезпечувало найкращий захист металу, при цьому, алюмінієвий сплав зберігав гладку поверхню з типовим металевим блиском (рис. 6г, д, е).

У результаті хроматографічних досліджень вихідного розчину індивідуального полісахариду виявлено, що час утримання піку натрій альгінату – 1,8 хв, при цьому максимума спектра по-

глинання натрій альгінату становлять 193 та 205 нм (рис. 7).

За таких умов вдалось отримати пік цинк ацетату (час утримання 2,7 хв). Максимум спектра поглинання отриманого піка становив 197 нм. (рис. 8).

Під час дослідження суміші цинк ацетату та натрій альгінату виявлено утворення комплексної сполуки, час утримування піку якої ідентичний цинку ацетату – 2,7 хв, а спектр не відрізняється від спектра піку на хроматограмі цинк ацетату (рис. 9).

Таким чином, ймовірно, що під час змішування цинк ацетату і натрій альгінату пройшла реакція заміщення, в якій іони цинку утворили малорозчинну комплексну сіль з альгінатом із формуванням натрій ацетату, який і виявлений на хроматограмі на рис. 9.

Високу захисну ефективність композиції можна пояснити синергічним підсиленням захисної дії компонентів. Автори [13] вказують на властивість альгінатів взаємодіяти з двовалентними та полівалентними іонами металів у розчині з утворенням стабільних комплексів. У нашому випадку, розчинений у нейтральному хлоридному розчині натрій альгінат, ймовірно, реагує з іонами алюмінію Al^{3+} з формуванням алюміній-альгінатних комплексів на поверхні сплаву. Цинк ацетат, вірогідно, діє як катодний інгібітор, знижуючи швидкість відновлення кисню на катодних ділянках за рахунок осадження на поверхні малорозчинних сполук – цинк гідроксидів. Схожі результати отримані в працях [9,10]. Також катіони Zn^{2+} , вивільнені внаслідок розчинення цинк ацетату, можуть утворювати у корозивному середовищі комплексні сполуки з альгінатом з наступним їх осадженням на поверхні

Таблиця 3

Хімічний склад поверхні сплаву Д16Т після 168 годин експозиції у 0,1% розчині NaCl за різної концентрації натрію альгінат та цинк ацетату

Середовище		Вміст елементів, мас.%									
		Al	C	O	Si	Cl	Fe	Cu	Zn	Mn	Mg
0,1% NaCl		37,09	5,78	46,85	0,34	0,37	0,46	6,14	1,82	0,59	0,56
1 г/дм ³ цинк ацетат		42,68	7,8	24,9	–	0,52	–	0,46	23,32	0,32	–
1 г/дм ³ натрій альгінат		44,23	5,8	41,9	0,8	2,6	–	3,2	–	–	1,2
композиція на основі натрій альгінату та цинк ацетату	1:1	86,62	3,36	1,7	–	–	–	5,62	0,25	0,87	1,58
	1:3	85,93	4,7	2,0	–	–	–	4,7	0,3	0,6	1,5
	3:1	87,47	4,08	1,33	–	–	–	4,59	0,25	0,76	1,52

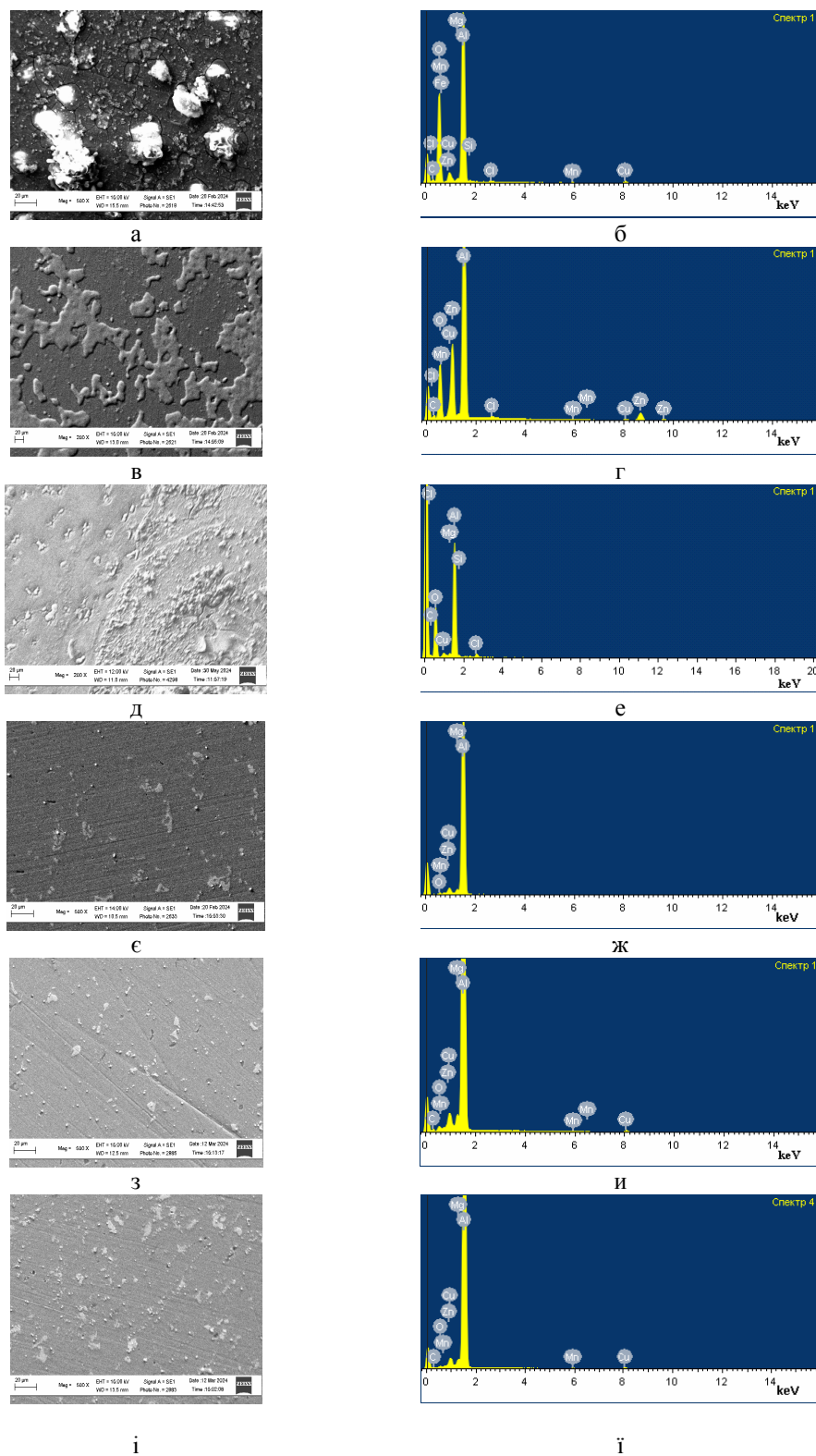


Рис. 5. Електронно-мікроскопічне зображення (а, в, д, є, з, і) та відповідні спектри енергодисперсійного рентгенівського мікроаналізу (б, г, е, ж, и, ї) поверхні сплаву Д16Т після 168 год експозиції у 0,1% розчині NaCl:
 а, б – неінгібоване середовище; в, г – 1 г/дм³ цинк ацетату; д, е – 1 г/дм³ натрію альгінату;
 є, ж – 1 г/дм³ натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 1:1; з, и – 1 г/дм³ натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 1:3; і, ї – 1 г/дм³ натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 3:1

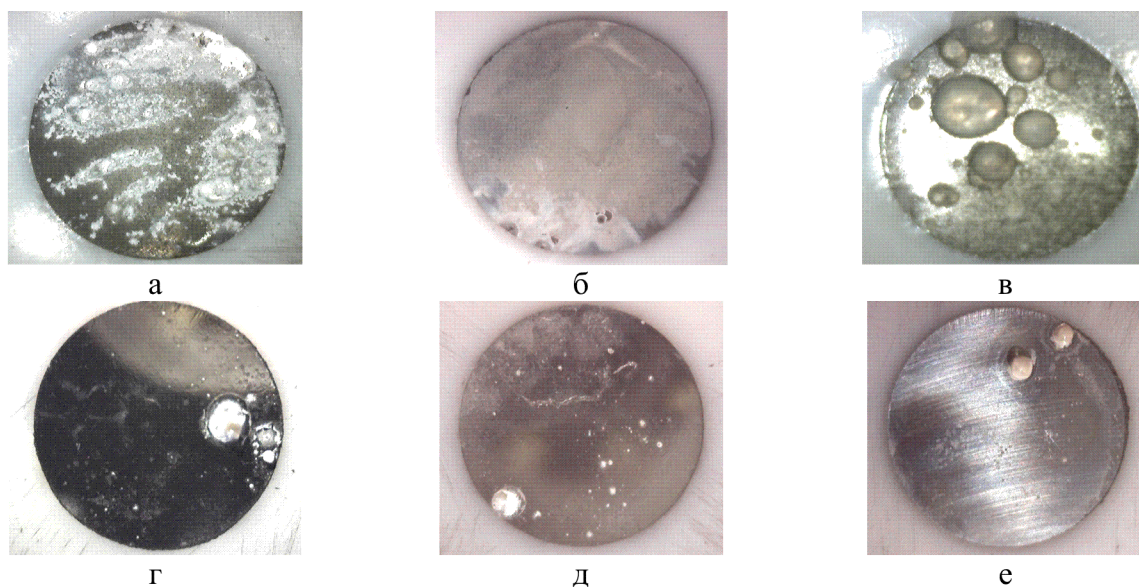
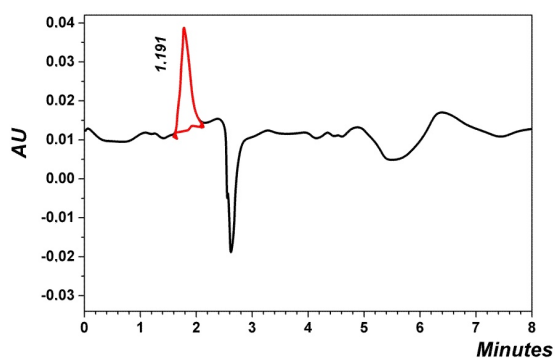
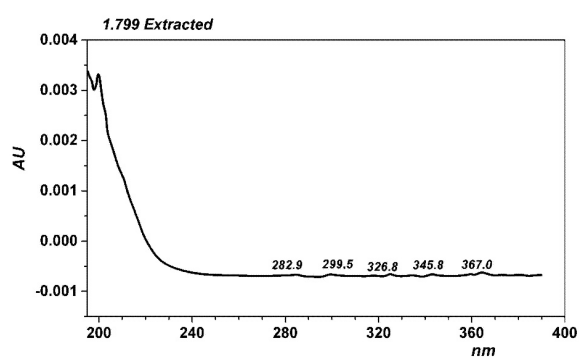


Рис. 6. Оптичне зображення ($\times 10$) поверхні сплаву Д16Т після 168 годин експозиції у 0,1% розчині NaCl:

а – неінгібоване середовище; б – 1 г/дм³ цинк ацетату; в – 1 г/дм³ натрій альгінату;
 г – 1 г/дм³ натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 1:1;
 д – 1 г/дм³ натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 1:3;
 е – 1 г/дм³ натрій альгінату та цинк ацетату за співвідношення 3:1

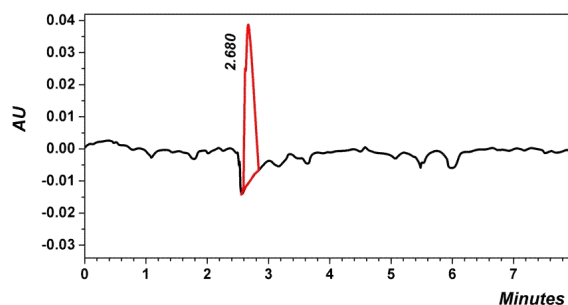


а

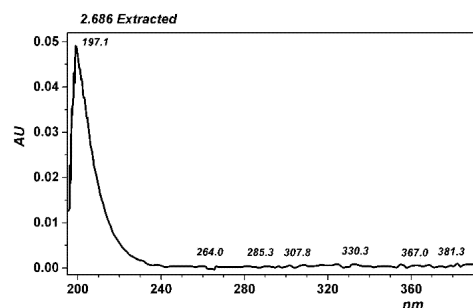


б

Рис. 7. а – Хромотограма розчину натрій альгінату, концентрація 1 мг/мл; б – спектр піку альгінату



а



б

Рис. 8. а – Хромотограма розчину цинк ацетату, концентрація 1 мг/мл; б – спектр піку цинк ацетату

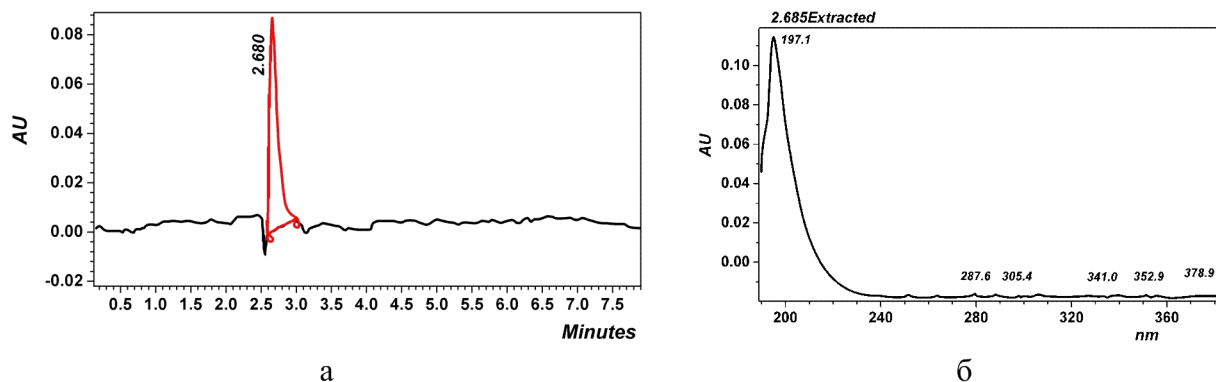


Рис. 9. а – Хроматограма розчину суміші цинк ацетату і натрій альгінату, концентрація 0,5+0,5 мг/мл;
б – спектр невідомого піку

металу [14]. Ацетат-іони імовірно мають певний протикорозійний ефект. Зокрема, Родіч зі співавт. [15] методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії виявили адсорбцію ацетат-іонів на поверхні алюмінієвого сплаву в 0,1 М розчині NaCl.

Висновки

Показано, що природний полісахарид – натрій альгінат має недостатні протикорозійні властивості щодо алюмінієвого сплаву Д16Т у 0,1% розчині NaCl. Встановлено, що корозійна стійкість сплаву значно підвищилася завдяки використанню екологічно безпечної інгібувальної композиції на основі натрій альгінату та цинкової солі оцтової кислоти, отриманої при рівному співвідношенні компонентів. При цьому за даними електрохімічних досліджень ступінь захисту металу знаходився в межах 85–98%.

Інгібувальна дія цієї композиції пояснюється тим, що молекули альгінату завдяки своїм гідроксильним і карбоксильним функціональним групам здатні адсорбуватися на поверхні алюмінієвого сплаву, а також утворювати малорозчинні комплексні сполуки з катіонами Zn^{2+} , які вивільняються під час розчинення цинк ацетату. У результаті адсорбційна альгінатна плівка може додатково ущільнюватися. Водночас на катодних ділянках алюмінієвого сплаву можливе формування захисного шару з молекул цинк гідроксиду, що знижує швидкість реакції відновлення кисню. Ацетат-іони, ймовірно, також мають певний протикорозійний ефект завдяки їх адсорбції на поверхні алюмінієвого сплаву.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum // *Corros. Sci.* – 1999. – Vol.41. – No. 9. – P.1743-1767.
2. Yasakau K.A., Zheludkevich M.L., Ferreira M.G.S. Corrosion and corrosion protection of aluminum alloys // *Encyclopedia of interfacial chemistry - Surface science and electrochemistry.* – 2018. – P.115-127.
3. Charitha B.P., Rao P. Carbohydrate biopolymer for corrosion control of 6061 Al-alloy and 6061Aluminum-15%(v) SiC(P) composite—green approach // *Carbohydr. Polym.* – 2017. – Vol.168. – P.337-345.
4. Obot I.B., Onyeachu I.B., Kumar A.M. Sodium alginate: a promising biopolymer for corrosion protection of API X60 high strength carbon steel in saline medium // *Carbohydr. Polym.* – 2017. – Vol.178. – P.200-208.
5. Alginate biopolymer as green corrosion inhibitor for copper in 1 M hydrochloric acid: experimental and theoretical approaches / Jmiai A., El Ibrahim B., Tara A., El Issami S., Jbara O., Bazzi L. // *J. Mol. Struct.* – 2018. – Vol.1157. – P.408-417.
6. Zaafarany I. Corrosion inhibition of aluminum in aqueous alkaline solutions by alginate and pectate water-soluble natural polymer anionic polyelectrolytes // *Port. Electrochim. Acta.* – 2012. – Vol.30. – No. 6. – P.419-426.
7. The effect of the two biopolymers «sodium alginate and chitosan» on the inhibition of copper corrosion in 1 M hydrochloric acid / Jmiai A., Ibrahim B. El, Tara A., Bazzi I., Oukhrib R., El Issami S., Jbara O., Bazzi L., Hilali M. // *Mater. Today Proc.* – 2020. – Vol.22. – P.12-15.
8. Inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by chondroitin sulfate and its synergistic effect with sodium alginate / Zhang W., Nie B., Li H.J., Li Q., Li C., Wu Y.C. // *Carbohydr. Polym.* – 2021. – Vol.260. – Art. No. 117842.
9. Salehi E., Naderi R., Ramezanzadeh B. Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/Urtica Dioica // *Appl. Surf. Sci.* – 2017. – Vol.396. – P.1499-1514.

10. Danyliak M.-O., Korniy S.A. Corrosion inhibition of aluminum alloy by eco-friendly composition based on gum arabic and zinc acetate // *Mater. Sci.* – 2023. – Vol.59. – No. 1. – P.83-90.

11. *The inhibition* of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds / Behpour M., Ghoreishi S., Gandomi-Niasar A., Soltani N., Salavati-Niasari M. // *J. Mater. Sci.* – 2009. – Vol.44. – No. 10. – P.2444-2453.

12. Cordoba-Torres P. Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity // *Electrochim. Acta.* – 2017. – Vol.225. – P.592-604.

13. Zafarany I. Non-isothermal decomposition of Al, Cr and Fe cross-linked trivalent metal-alginate complexes // *J. King Abdulaziz Univ. Sci.* – 2010. – Vol.22. – P.193-202.

14. *Biosorption* of Pb²⁺ and Zn²⁺ by Ca-alginate immobilized and free extracellular polysaccharides produced by *Leuconostoc citreum* B-2 / Xu X., Zhang L., Han Y., Zhou Z. // *Int. J. Biol. Macromol.* – 2021. – Vol.193. – P.2365-2373.

15. *The synergistic* effect of cerium acetate and sodium sulphate on corrosion inhibition of AA2024-T3 at various temperatures / Rodic P., Lekka M., Andreatta F., Milosev I., Fedrizzi L. // *Electrochim. Acta.* – 2021. – Vol.370. – Art. No. 137664.

Надійшла до редакції 14.10.2024

CORROSION INHIBITION OF ALUMINUM ALLOY BY A SODIUM ALGINATE-BASED COMPOSITION IN A NEUTRAL CHLORIDE-CONTAINING ENVIRONMENT

S.A. Korniy ^{a,*}, I.M. Zin ^{a,b}, O.P. Khlopyk ^a, R.D. Ostapiv ^c, N.Y. Sobodosh ^a

^a Karpenko Physico-Mechanical Institute of the NAS of Ukraine, Lviv, Ukraine

^b Lviv Polytechnic National University, Lviv, Ukraine

^c State Research Control Institute of Veterinary Medicinal Products and Feed Additives, Lviv, Ukraine

* e-mail: korniy_sergiy@ukr.net

The inhibition of corrosion of an aluminum alloy in a neutral chloride-containing environment was studied using an environmentally friendly composition based on sodium alginate and zinc acetate. The study found that the anti-corrosion efficiency of the composition reached its maximum when the components were present in equal proportions, providing a metal protection degree of 85–95%. Alginate molecules, due to their hydroxyl and carboxyl functional groups, adsorb onto the surface of the aluminum alloy and form poorly soluble complex compounds with Zn²⁺ cations released during the dissolution of zinc acetate. Consequently, the adsorbed alginate film becomes denser, enhancing its protective properties. Protective layers of zinc hydroxide form on the cathodic regions of the aluminum alloy, effectively slowing down the oxygen reduction reaction. Additionally, acetate ions exhibit anti-corrosion properties through their ability to adsorb onto the metal surface. The formation of a protective film on the alloy surface in inhibited solutions was confirmed by electrochemical impedance spectroscopy, scanning electron microscopy, and energy-dispersive X-ray analysis.

Keywords: aluminum alloy; corrosion; chloride-containing environment; inhibitory composition; sodium alginate; zinc acetate; chromatography; anti-corrosion performance.

REFERENCES

1. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum. *Corros. Sci.* 1999; 41: 1743-1767. doi: 10.1016/S0010-938X(99)00012-8.
2. Yasakau KA, Zheludkevich ML, Ferreira MGS. Corrosion and corrosion protection of aluminum alloys. In: Wandelt K, editor. *Encyclopedia of interfacial chemistry - Surface science and electrochemistry*. 2018. p. 115-127. doi: 10.1016/b978-0-12-409547-2.13870-3.
3. Charitha BP, Rao P. Carbohydrate biopolymer for corrosion control of 6061 Al-alloy and 6061Aluminum-15%(v) SiC(P) composite—green approach. *Carbohydr Polym.* 2017; 168: 337-345. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.03.098.
4. Obot IB, Onyeachu IB, Kumar AM. Sodium alginate: a promising biopolymer for corrosion protection of API X60 high strength carbon steel in saline medium. *Carbohydr Polym.* 2017; 178: 200-208. doi: 10.1016/j.carbpol.2017.09.049.
5. Jmiai A, El Ibrahimi B, Tara A, El Issami S, Jbara O, Bazzi L. Alginate biopolymer as green corrosion inhibitor for copper in 1 M hydrochloric acid: experimental and theoretical approaches. *J Mol Struct.* 2018; 1157: 408-417. doi: 10.1016/j.molstruc.2017.12.060.

6. Zaafarany I. Corrosion inhibition of aluminum in aqueous alkaline solutions by alginate and pectate water-soluble natural polymer anionic polyelectrolytes. *Port Electrochim Acta*. 2012; 30(6): 419-426. doi: 10.4152/pea.201206419.
7. Jmiai A, El Ibrahimi B, Tara A, Bazzi I, Oukhrib R, El Issami S, et al. The effect of the two biopolymers «sodium alginate and chitosan» on the inhibition of copper corrosion in 1 M hydrochloric acid. *Mater Today Proc*. 2020; 22: 12-15. doi: 10.1016/j.matpr.2019.08.057.
8. Zhang W, Nie B, Li HJ, Li Q, Li C, Wu YC. Inhibition of mild steel corrosion in 1 M HCl by chondroitin sulfate and its synergistic effect with sodium alginate. *Carbohydr Polym*. 2021; 260: 117842. doi: 10.1016/j.carbpol.2021.117842.
9. Salehi E, Naderi R, Ramezanzadeh B. Synthesis and characterization of an effective organic/inorganic hybrid green corrosion inhibitive complex based on zinc acetate/*Urtica Dioica*. *Appl Surf Sci*. 2017; 396: 1499-1514. doi: 10.1016/j.apsusc.2016.11.198.
10. Danyliak MO, Korniy SA. Corrosion inhibition of aluminum alloy by eco-friendly composition based on gum arabic and zinc acetate. *Mater Sci*. 2023; 59: 83-90. doi: 10.1007/s11003-023-00747-6.
11. Behpour M, Ghoreishi SM, Gandomi-Niasar A, Soltani N, Salavati-Niasari M. The inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid media by two Schiff base compounds. *J Mater Sci*. 2009; 44: 2444-2453. doi: 10.1007/s10853-009-3309-y.
12. Cordoba-Torres P. Relationship between constant-phase element (CPE) parameters and physical properties of films with a distributed resistivity. *Electrochim Acta*. 2017; 225: 592-604. doi: 10.1016/j.electacta.2016.12.087.
13. Zaafarany I. Non-isothermal decomposition of Al, Cr and Fe cross-linked trivalent metal-alginate complexes. *J King Abdulaziz Univ Sci*. 2010; 22(1): 193-202. doi: 10.4197/Sci.22-1.13.
14. Xu X, Zhang L, Han Y, Zhou Z. Biosorption of Pb^{2+} and Zn^{2+} by Ca-alginate immobilized and free extracellular polysaccharides produced by *Leuconostoc citreum* B-2. *Int J Biol Macromol*. 2021; 193: 2365-2373. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.11.070.
15. Rodic P, Lekka M, Andreatta F, Milosev I, Fedrizzi L. The synergistic effect of cerium acetate and sodium sulphate on corrosion inhibition of AA2024-T3 at various temperatures. *Electrochim Acta*. 2021; 370: 137664. doi: 10.1016/j.electacta.2020.137664.