

**Національний університет "Чернігівський колегіум"  
імені Т.Г.Шевченка**

Природничо-математичний факультет  
Кафедра хімії, технологій та фармації

Кваліфікаційна робота

бакалавра

на тему:

**Корозійно-електрохімічна поведінка сталі в кислому хлоридному  
середовищі за присутності похідних амінооксодіазолу**

Виконала:

Студентка 4 курсу 42 групи

спеціальності 102 Хімія

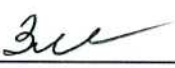
Завада Д.М.

Керівник:

к.т.н., доцент Бондар О.С.

Чернігів-2025

Роботу подано до розгляду « 11 » 06 2025 року.

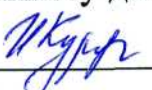
Студентка  Завара Д.М.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

Керівник  Гондар О.С.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

Рецензент  Мехід О.Б.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

Кваліфікаційну роботу (проект) розглянуто на засіданні кафедри хімії, технологій та фармації. Протокол № 13 від « 11 » 06 2025 року.

Студентка допускається до захисту даної роботи в екзаменаційній комісії.

Завідувач кафедри  Курчакова Т.М.  
(підпис) (прізвище та ініціали)

## РЕФЕРАТ

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. Одним з найбільш ефективних методів протикорозійного захисту є використання інгібіторів. Високоєфективними інгібіторами кислотної корозії сталі є гетероциклічні сполуки, зокрема з двома гетероатомами, до яких належать похідні оксодіазолу.

Метою роботи було дослідити вплив похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу на процес електрохімічної корозії конструкційної сталі у кислому хлоридному середовищі та пояснити його на підставі даних квантово-хімічних розрахунків.

Встановлено, що похідні 1,2,4-оксодіазол-3-амінів по різному впливають на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі в 1М розчині HCl. Для уповільнення корозії сталі 45 найбільшу ефективність проявляє 5-(циклопентил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін, для уповільнення корозії сталі 10 – 5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін ( $Z_{st} = 92\%$ ).

Вплив похідних оксодіазолів на корозійно-електрохімічну поведінку сталей залежить від ступеня протонування молекул та розподілу зарядів на адсорбційно-реакційних центрах. Протоновані молекули оксодіазол-5-амінів виявляють більшу захисну дію, ніж електронеутральні.

Наявність у молекулах похідних 1,2,4-оксодіазол-3-амінів позитивно заряджених атомів Нітрогену буде сприяти їх адсорбції на негативно зарядженій у розчині хлоридної кислоти поверхні сталі.

Ефективність протикорозійної дії 5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-аміну та 5-(циклопентил)-1,2,4-оксодіазол-3-аміну може бути пов'язана з високим позитивним зарядом на атомі Нітрогену аміногрупи та наявністю позитивно зарядженого адсорбційного центру у вигляді Нітрогену оксодіазольного циклу.

## ЗМІСТ

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВСТУП.....                                                                                 | 5  |
| РОЗДІЛ 1. КОРОЗІЯ СТАЛІ, ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УПОВІЛЬНЕННЯ.....        | 7  |
| 1.1. Загальні уявлення про корозію.....                                                    | 7  |
| 1.2. Види корозійних процесів.....                                                         | 9  |
| 1.3. Електрохімічна корозія та її кількісні показники.....                                 | 12 |
| 1.4. Методи корозійних досліджень.....                                                     | 19 |
| 1.5. Інгібування як метод запобігання корозійних руйнувань.....                            | 19 |
| РОЗДІЛ 2. ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....                                               | 22 |
| 2.1. Об'єкти дослідження.....                                                              | 22 |
| 2.2. Методи дослідження.....                                                               | 23 |
| РОЗДІЛ 3. ПРОТИКОРОЗІЙНА ДІЯ ПОХІДНИХ ОКСОДІАЗОЛУ<br>У КИСЛОМУ ХЛОРИДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ ..... | 26 |
| 3.1. Протикорозійна дія 1,2,4-оксодіазол-3-амінів.....                                     | 26 |
| 3.2. Протикорозійна дія 1,2,4-оксодіазол-5-амінів.....                                     | 31 |
| 3.3. Квантово-хімічні дескриптори похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу.....                    | 35 |
| ВИСНОВКИ.....                                                                              | 41 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....                                                            | 42 |

## ВСТУП

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. Цей процес в більшості випадків протікає за електрохімічним механізмом і завдає значних збитків всім галузям промисловості де використовуються металічні конструкції.

Світові втрати металу від корозії орієнтовно складають близько 30% від його річного випуску. Вважається, що до 10% корозійного металу втрачається (в основному у вигляді іржі) безповоротно. За оцінкою експертів Української асоціації корозіоністів рівень збитків від корозії становить близько 5-6% ВВП [1].

Одним з найбільш ефективних методів протикорозійного захисту є використання інгібіторів. Як показано в роботах [2-4] високоефективними інгібіторами кислотної корозії сталі є гетероциклічні сполуки, зокрема з двома гетероатомами, такі як похідні оксодіазолу. Протикорозійна ефективність у кислих середовищах представників цього класу досліджено авторами [2-4]. Це робить перспективним вивчення впливу нових похідних амінооксодіазолу на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі в кислому хлоридному середовищі.

Наукова новизна роботи – вперше досліджена корозійно-електрохімічна поведінка сталі в кислому хлоридному середовищі за присутності похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу.

Об'єкт дослідження: корозійно-електрохімічна поведінка сталі в кислому хлоридному середовищі під впливом похідних амінооксодіазолу.

Предмет дослідження: похідні амінооксодіазолу як інгібітори кислотної корозії

Мета роботи: дослідити вплив похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу на процес електрохімічної корозії конструкційної сталі у кислому хлоридному середовищі та пояснити його на підставі даних квантово-хімічних розрахунків.

Відповідно до поставленої мети було визначено такі завдання:

1) З'ясувати вплив похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу на корозійно-електрохімічну поведінку сталі 10 та сталі 45 в кислому хлоридному середовищі.

2) Провести розрахунки квантово-хімічних параметрів молекул похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу.

3) Пояснити вплив похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу на процес корозії сталі в кислому хлоридному середовищі.

Методи дослідження: аналіз літературних джерел, електрохімічні вимірювання, квантово-хімічні розрахунки, статистична обробка результатів.

Апробація результатів. Результати роботи були представлені на Всеукраїнській науково-практичній конференції «XVIII Полтавські читання» (12-13 березня 2025 року, м. Полтава) [5] та XI міжнародній заочній науково-практичній конференції молодих учених «Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації» (15 квітня, м. Ніжин) [6].

## **РОЗДІЛ 1**

### **КОРОЗІЯ СТАЛІ, ЗАГАЛЬНІ УЯВЛЕННЯ, МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА УПОВІЛЬНЕННЯ**

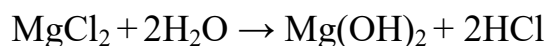
#### **1.1. Загальні уявлення про корозію**

Корозія – це процес самочинного руйнування металів внаслідок їх фізико-хімічної взаємодії з навколишнім середовищем, яка призводить до змінювання властивостей металів [7].

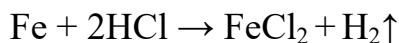
За механізмом протікання виділяють хімічну та електрохімічну корозію. При хімічній корозії окислення та відновлення окислювального компонента корозійного середовища відбуваються в одному акті. Вона відбувається за основними законами хімічної кінетики гетерогенних реакцій і не супроводжуються виникненням електричного струму. Хімічна корозія являє собою реакції хімічної взаємодії металу з тими чи іншими агентами зовнішнього середовища, наприклад при дії на метали сухих газів і рідких неелектролітів [8].

Електрохімічна корозія протікає в електролітично провідному середовищі, при цьому іонізація атомів металу та відновлення окислювального компонента корозійного середовища відбуваються окремо та їхні швидкості залежать від електродного потенціалу металу. Прикладами електрохімічної корозії є іржавіння заліза, корозія алюмінієвих матеріалів, розчинення металів у кислотах тощо [8].

Одним з різновидів корозії, що протікає за електрохімічним механізмом, є кислотна корозія. Кисле середовище, що виникає у різних технологічних процесах є сприятливим для протікання корозії. Наприклад, в котлах при потраплянні охолоджувальної води, що містить хлорид магнію, в конденсатну систему, у випадку охолодження конденсатора електростанції морською водою. За таких умов можливе утворення невеликих кількостей хлоридної кислоти шляхом гідролізу [9]:

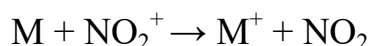


Інші хлоровмісні реагенти за певних умов можуть утворювати хлоридну кислоту шляхом розкладання, яка створює агресивне середовище і сприяє корозії сталі [9]:

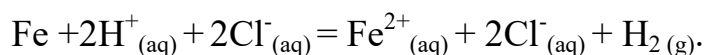


Кислотна корозія може виникнути у жаротрубних котлах, коли для хімічного зв'язування кисню використовують бісульфіт натрію. Ймовірність виникнення корозійних процесів збільшується у випадках коли це застосовують замість термічної деаерації, внаслідок чого у котловій воді може спостерігатись дуже висока концентрація сульфатів [9].

Також кислотна корозія може виникати при контакті металевих конструкцій з нітратною кислотою. В розчині з концентрацією  $\text{HNO}_3$  96-97%, домінує іон  $\text{NO}_2^+$ , який може вступати в хімічну реакцію з металами за рівнянням [10]:



Електрохімічну корозію сталі у розчині хлоридної кислоти можна записати у йонному вигляді:



Механізм протікання процесу представлено на рис. 1.1 [11].

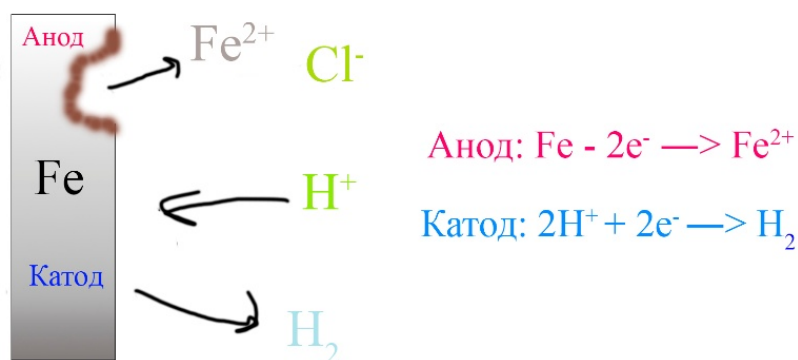


Рис 1.1. Механізм кислотної корозії у розчині хлоридної кислоти [11].



## 1.2. Види корозійних процесів

Всі корозійні процеси поділяють на декілька видів. За характером корозійних руйнувань розрізняють загальну та місцеву корозію.

**1) Загальна корозія** відбувається у випадках, коли метал чи сплав повністю кородує в агресивному середовищі [12]. Вона поділяється на такі види:

- **Атмосферна корозія** відбувається у природній атмосфері або в вологому газовому середовищі. Механізм протікання атмосферної корозії заліза та зовнішній вигляд показано на рис 1.2.

Анодна реакція:  $2\text{Fe} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$

Катодна реакція:  $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

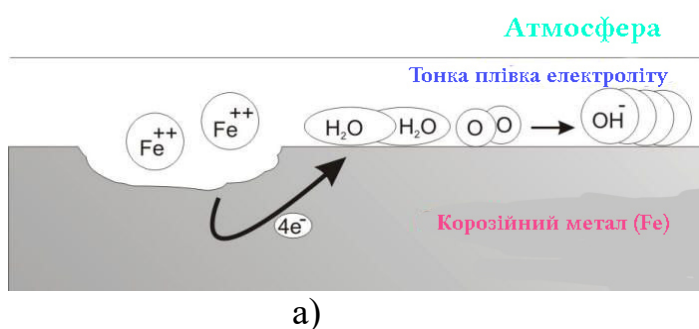


Рис. 1.2. Атмосферна корозія: а) механізм протікання; б) зовнішній вигляд.

- **Контактна корозія** (рис 1.3.) відбувається під час контакту двох різнорідних металів, наприклад сплаву міді та свинцю в корозійному електроліті. При цьому утворюється гальванічна пара, в якій один із металів стає анодом та піддається руйнуванню, а інший – катодом і кородує повільніше.

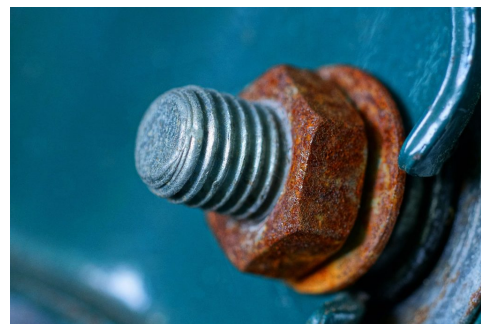
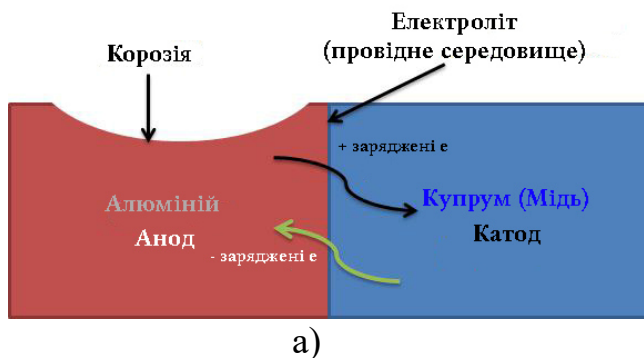


Рис. 1.3. Гальванічна корозія: а) механізм протікання; б) зовнішній вигляд

- **Високотемпературна корозія** відбувається в вуглецевих сталях під дією високої температури, утворюючи на поверхні пористу окалину із декількох фаз оксиду заліза (рис. 1.4).



Рис. 1.4. Зовнішній вигляд високотемпературної корозії

- **Рідкометалічна корозія** відбувається під час взаємодії рідкого металу з твердим при високій температурі, наприклад взаємодія ртуті з металами з утворенням амальгам (рис. 1.5).



Рис. 1.5. Поглинання ртуттю золотої фольги як приклад рідкометалічної корозії

**Розплавленосолева корозія** відбувається при дії на метал розплавлених фторидів.

**Мікробіологічна корозія** (рис 1.6.) являє собою процес руйнування металу під дією мікроорганізмів (бактерій, грибів, водоростей).



Рис. 1.6. Зовнішній вигляд мікробіологічної корозії

**2) Локалізована корозія** – це руйнування лише окремі частин металічних конструкцій. Вона поділяється на:

**Щілинна корозія** має місце при контакті двох металевих деталей з утворенням невеликих зазорів або щілин (рис. 1.7), де під дією агресивного середовища прискорюється швидкість руйнування. Даний тип корозії можна спостерігати в таких металічних деталях як болти, заклепки, шайби і т.д. [12].

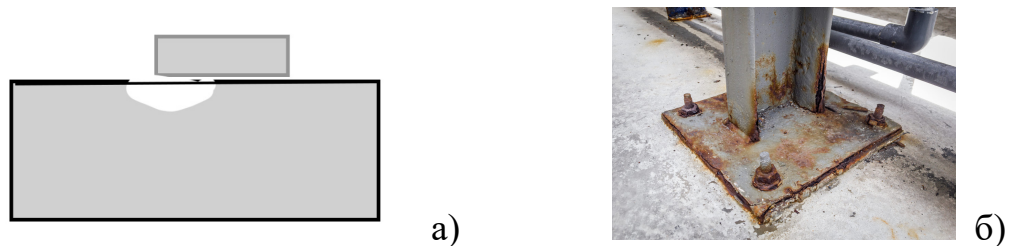


Рис. 1.7. Щілинна корозія: а) схема протікання; б) зовнішній вигляд

**Точкова корозія** – це локалізована форма корозії, під час якої на поверхні металу утворюються малі та великі отвори (рис. 1.8). До даного типу корозії схильні майже всі метали. Він зазвичай спостерігається, коли певна ділянка металу стає анодом, а інша катодом [3]. Даний тип корозії є найбільш інтенсивним.

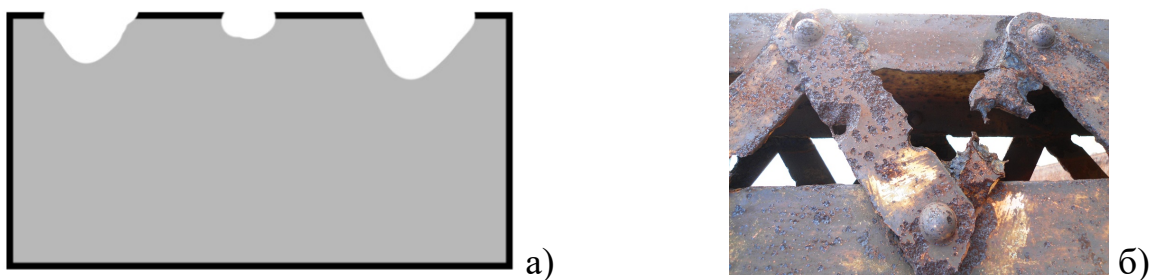


Рис. 1.8. Точкова корозія: а) схема протікання; б) зовнішній вигляд.

**Підповерхнева корозія** починається з поверхні металу, у випадках руйнування захисного покриття (плівки, лаки тощо) на окремих ділянках. При цьому метал руйнується переважно під поверхнею, а продукти корозії зосереджуються всередині металу. Це часто призводить до здимання або розшарування металу.

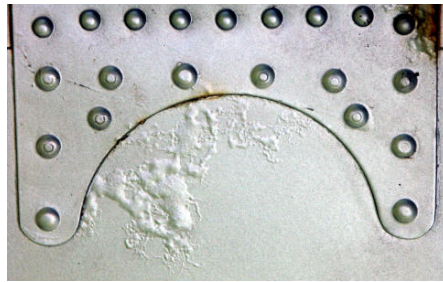


Рис. 1.9. Зовнішній вигляд ниткоподібної корозії

**Рівномірна корозія** виникає на всій поверхні металу та руйнує метал рівномірно по всій його поверхні (рис. 1.10).



а)



б)

Рис. 1.10. Рівномірна корозія: а) схема протікання; б) зовнішній вигляд

Для даного виду корозії агресивне середовище повинне мати однаковий доступ до всіх частин металу, а також сам метал повинен бути однорідним.

### 1.3. Електрохімічна корозія та її кількісні показники

Електрохімічна корозія характеризується протіканням електрохімічних реакцій на межі поділу металу та розчину електроліту. Швидкість процесу визначається рівновагою між катодною та анодною реакціями.

Основним методом дослідження електрохімічної корозії є одержання поляризаційних кривих гальваностатичним або потенціостатичним способом. Вони дозволяють охарактеризувати механізм корозійного процесу, визначити контролюючий (лімітуючий) фактор, а також швидкість окислення металу [13]. Схематичне зображення поляризаційних кривих показано на рис. 1.11. При їх побудові по осі ординат відкладають електродний потенціал, а по осі абсцис – логарифм сили струму.

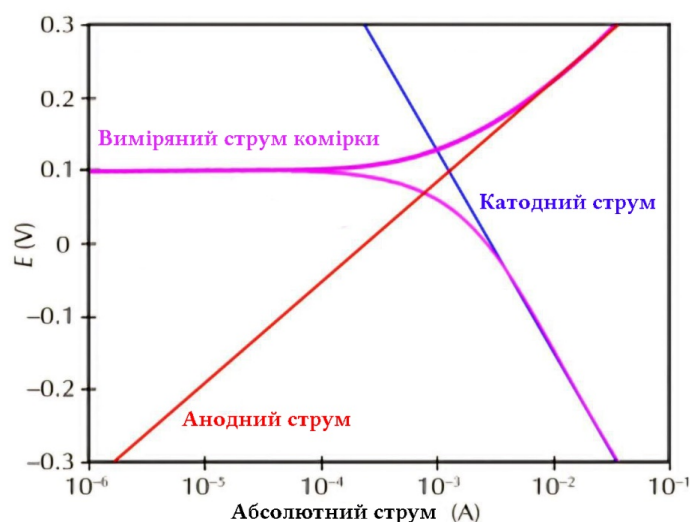


Рис. 1.11. Катодна та анодна складова електричного струму процесу корозії

Теоретичний струм анодної та катодної реакції зображений прямими лініями. Крива лінія показує загальний струм, вона складається з анодної та катодної ділянок. Перетин прямих показує точку, де струм змінює полярність [13], а потенціал має певне значення, при якому катодна та анодна реакції перебувають в рівновазі. Якщо в результаті анодної реакції виділилося забагато електронів, відбувається зміщення потенціалу в бік негативних значень. При цьому сповільнюється анодна реакція, і пришвидшується катодна.

Рівноважний потенціал має назву потенціалу відкритого ланцюга, і в більшості експериментів пов'язаних з дослідженням електрохімічної корозії, вимірювання цього значення є першим кроком.

Сила струму при потенціалі відкритого ланцюга має назву корозійний струм ( $I_{\text{кор}}$ ). Він є показником швидкості електрохімічної корозії металу. В реальних системах значення  $I_{\text{кор}}$  залежить від багатьох параметрів системи, таких як тип металу, склад розчину, температура та ін.

На поверхні металу під час корозії проходить і інший процес, а саме утворення оксидної плівки. І в деяких випадках ця плівка може заважати подальшій корозії, але існують випадки коли оксидна плівка починає руйнуватися що приводить до щілинної корозії.

Під час електрохімічних досліджень для моделювання поведінки металу в кородуючій системі використовують зразок металу з площею поверхні декілька квадратних сантиметрів. Зразок занурюють в електролітичний розчин, що є типовим до середовища металу в даній досліджуваній системі. Далі в розчин занурюють електроди і підключають їх до потенціоностату. Даний прилад дозволяє контролювати зміну потенціалу металу та вимірювати силу струму, що протікає в залежності від зміни потенціалу. В даних дослідах корисна як потенціостатична поляризація, так і гальваностатична. Під час потенціостатичного процесу поляризації вимірюється сила струму, а під час гальваностатичного – вимірюється потенціал. За допомогою таких досліджень можна визначити результуючу силу струму і використати її для побудови моделі корозійної поведінки зразку.

Результуючу силу струму виміряти безпосередньо неможливо. В більшості випадків його можна оцінити по даних залежності сили струму від напруги. Також можна отримати логарифмічну криву залежності сили струму від потенціалу в певному діапазоні. На підставі визначення напруги відкритого ланцюга одержані дані співставляють з теоретичною моделлю процесу корозії [13].

Модель, що використовується для процесу корозії, припускає, що швидкість анодного та катодного процесів контролюються кінетичною реакцією переносу електронів на поверхні металу. До таких реакцій відносяться корозійні реакції.

Даний тип реакцій підкоряється рівнянню Тафеля:

$$I = I_0 \frac{2,303(E - E_0)}{b} \quad (1.1), \text{ де}$$

$I$  – струм що виникає в результаті реакції;

$I_0$  – константа що залежить від реакції, або ж струм обміну;

$E$  – електродний потенціал;

$E_0$  – рівноважний потенціал;



$b$  – константа Тафеля (константа даної реакції вимірюється в одиницях Вольт/Декада) [13].

Рівняння Тафеля описує поведінку однієї ізольованої реакції. Але в корозійній системі протікають дві протилежні реакції: анодна та катодна, то якщо об'єднати рівняння Тафеля для обох реакцій в корозійній системі, то отримаємо рівняння Батлера-Фольмера:

$$I = I_{\text{corr}} \left( e^{\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{b_a}} - e^{\frac{2.303(E - E_{\text{corr}})}{b_k}} \right) \quad (1.2), \quad \text{де}$$

$I$  – сила струму в амперах;

$I_{\text{corr}}$  – корозійний струм;

$E$  – потенціал електроду;

$E_{\text{corr}}$  – корозійний потенціал;

$b_a$  – анодна константа Тафеля;

$b_k$  – катодна константа Тафеля [14].

На практиці більшість корозійних систем контролюються кінетично і тому підпорядковуються рівнянню Батлера-Фольмера. Але під час побудови графіку Тафеля (рис. 1.11) можуть виникнути ускладнення, що дають похибки:

1) Концентраційна поляризація, під час якої швидкість реакції контролюється швидкістю, з якою реагенти досягають поверхні металу. Часто катодні реакції можуть демонструвати даний вид поляризації при більшій силі струму, коли дифузія кисню або водню недостатньо швидка для підтримання кінетично контрольованої швидкості.

2) Утворення оксидів, що можуть привести до пасивації та зміни поверхні металу. Початкова поверхня та поверхня після пасивації може мати різні значення констант.

3) Інші ефекти, що змінюють поверхню, такі як розчинення одного компонентів сплаву.

4) Змішаний процес управління, під час якого одночасно відбувається більше ніж одна катодна або анодна реакція. Прикладом такого процесу є одночасне відновлення іонів кисню та водню.

5) Падіння потенціалу в результаті дії струму на комірку, що протікає через опір розчину на комірку, який викликає помилки кінетичної моделі.

Такі ускладнення в більшості випадків викликають нелінійність графіку Тафеля.

Класичний тафелевський аналіз виконується шляхом екстраполяції лінійних частин логарифмічного графіку залежності сили струму від потенціалу обернено до їх перетину (рис. 1.12) [8].

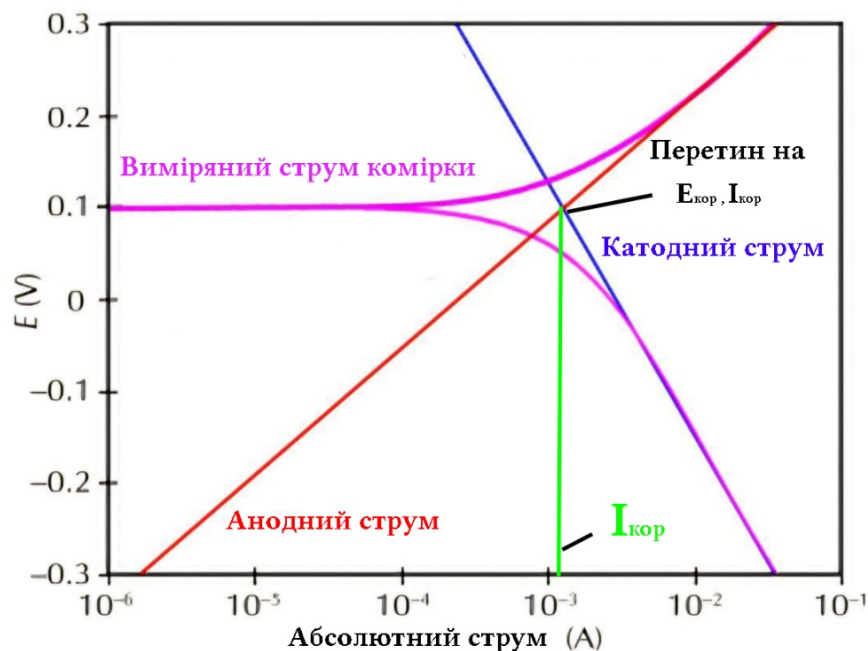


Рис. 1.12. Аналіз поляризаційних кривих за методом Тафеля

Так величина анодного та катодного струму на перетині прямих дорівнює  $I_{кор}$ . Велика кількість реальних корозійних систем не забезпечують достатньої лінійної області для точної екстраполяції. Але сучасне програмне забезпечення обробки результатів поляризаційних вимірювань здатні виконувати більш ускладнену числову екстраполяцію рівняння Батлера-Фольмера.



Перевагою методу екстраполяції кривої, є те, що він не потребує повністю розробленої частини кривої [13].

Якщо спростити рівняння Батлера-Фольмера, обмеживши потенціал до показників близьких до  $E_{кор}$ , то крива залежності сили струму від напруги наближається до прямої лінії. Нахил цієї прямої визначає опір (Ом). Тому даний нахил має назву опір поляризації  $R_p$ . Значення  $R_p$  можна об'єднати з оцінкою коефіцієнтів  $b$  для того щоб оцінити силу струму корозії.

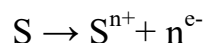
Якщо спростити рівняння Батлера-Фольмера то отримаємо одну із форм рівняння Штерна-Гірі:

$$I_{кор} = \frac{1}{R_p} \cdot \frac{b_a \cdot b_k}{2,303(b_a + b_k)} \quad [15] \quad (1.3)$$

В експерименті по поляризаційному опору, крива залежності сили струму від напруги, записується коли напруга елемента проходить в невеликому діапазоні потенціалу, який є близьким до  $E_{вл}$  (зазвичай  $\pm 10$  мВ).

Числова екстраполяція кривої дає значення  $R_p$ , але не дає інформації про значення коефіцієнтів  $b$ . Дані коефіцієнти можливо отримати з графіку Тафеля.

За силою корозійного струму можна знайти швидкість корозії в мм/рік. Припустимо, що реакція електрохімічного розчинення речовини  $S$  протікає за схемою:



Тоді стає можливим пов'язати силу струму з масою за допомогою закону Фарадея

$$Q = n \cdot F \cdot M, \quad (1.4) \text{ де}$$

$Q$  – заряд (Кулон), що виникає під час реакції;

$n$  – кількість електронів, перенесених на молекулу чи атом речовини  $S$ ;

$F$  – стала Фарадея (96485 Кулон/моль)

$M$  – кількість молей часток речовини  $S$ , що вступають в реакцію.

Але в випадку корозійних реакцій, потрібно враховувати еквівалентну масу, яка в даному випадку виступає, як маса речовини  $S$ , що вступить в реакцію з зарядом в 1 Фарадей. З цього отримаємо формулу (1.5):

$$m = m_E \cdot Q/F \quad (1.5), \text{ де}$$

$m$  – маса речовини  $S$ , що прореагувала.

Цей розрахунок дає можливість розрахувати швидкість рівномірної корозії в одиницях відстані на рік, але не підходить для інших видів корозії.

Для складних сплавів, що зазнають рівномірного розчинення, маса еквівалента є середнім значенням еквівалентних мас компонентів сплаву. В якості вагового коефіцієнта використовується мольна частка. Тому при нерівномірному розчиненні для розрахунку  $m_E$  необхідно виміряти масу продуктів корозії.

Для перетворення втрати маси в швидкість корозії ( $V_{\text{кор}}$ ), потрібно знати щільність  $d$  та площу зразка  $L$ . Таким способом замінити значення сталої Фарадея.

Для визначення заряду використовуємо формулу (1.6):

$$Q = I \times t \quad (1.6), \text{ де}$$

$I$  – сила струму;  $t$  – час.

$I$  за допомогою цих даних є можливість змінити формулу (1.5) на вказану нижче формулу (1.7):

$$V_{\text{кор}} = \frac{I_{\text{кор}} \cdot K \cdot m_E}{d \cdot L} \quad (1.7), \text{ де}$$

$I_{\text{кор}}$  – сила корозійного струму;

$K$  – константа швидкості корозії;

$m_E$  – маса еквіваленту;

$d$  – щільність зразку в  $\text{г/см}^3$ ;

$L$  – площа зразку в  $\text{см}^2$ .

#### **1.4. Методи корозійних досліджень**

Для дослідження окремих видів корозії, а також вивчення механізму протікання корозійного процесу найчастіше використовують методи: електрохімічного шуму, електрохімічної імпедансної спектроскопії, метод вольтамперометрії лінійної розгортки.

Метод електрохімічного шуму використовується для дослідження електрохімічний шум в процесі локалізованої корозії. Даний метод дозволяє виміряти поточний та потенційний шум, а також проаналізувати дані за допомогою перетворення Фур'є [16].

Метод електрохімічної імпедансної спектроскопії базується на застосуванні сигналу змінного струму або напруги до робочого електрода з подальшим визначенням його реакції [17] та успішно застосовується для вивчення корозійних систем. Перевагами даного методу є висока чутливість, можливість вловлювати сигнали надзвичайно малою амплітуди без руйнування системи, що досліджується.

Одним із найбільш поширених методів дослідження є метод вольтамперометрії лінійної розгортки. Цей метод включає в себе розгортку потенціалу робочого електрода, та вимірює струм. За допомогою даного методу є можливим аналіз механізму протікання та оцінка кінетики протікання корозійних процесів [17].

#### **1.5. Інгібування як метод запобігання корозійних руйнувань**

Одним з найбільш поширеним методом запобігання корозії є використання інгібіторів. Сучасний асортимент протикорозійних засобів включає органічні, неорганічні, «зелені» інгібітори, композитні інгібітори на основі біополімерів, композитні покриття на основі силану та золь-гелю та ін.

Органічні інгібітори корозії широко використовуються в промисловості, вони є ефективними в широкому діапазоні температур,

сумісні із захисними матеріалами, низькотоксичні та добре розчиняються у робочих середовищах. Незважаючи на широкий асортимент вже відомих інгібіторів, проблема пошуку нових ефективних сполук і композицій, залишається актуальною. Значна кількість публікацій присвячена дослідженням інгібуючої дії нітрогеновмісних гетероциклічних сполук, зокрема похідних оксодіазолів [2-4, 18-23].

В роботі [18] досліджено протикорозійну дію 5-(феноксиметил)-1,3,4-оксодіазол-2(3H)-тіону та 5-бензил-1,3,4-оксодіазол-2(3H)-тіону в 1М розчині HCl. Гравіметричним та електрохімічними методами показано, що максимальний ступінь інгібування становить 88,93 % для 5-(феноксиметил)-1,3,4-оксодіазол-2(3H)-тіону та 85,99 % для 5-бензил-1,3,4-оксодіазол-2(3H)-тіону при 300 ppm і 298 K. За результатами поляризаційних вимірювань встановлено змішаний інгібування, що відповідає адсорбційній моделі Ленгмюра.

Протокорозійна дія 3,5-біс(п-піридил)-1,3,4-оксодіазолу як інгібіторів корозії маловуглецевої сталі в 1 М перхлоратній кислоті описана в роботі [19]. Досліджені речовини за даними масометричних досліджень виявляють ефективність інгібування до 91% при концентрації  $12 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Аналіз поляризаційних кривих показав, що п-піридилзаміщені-1,3,4-оксодіазоли є інгібіторами змішаного типу. Адсорбція цих речовин на поверхні сталі відповідає моделі ізотерми Ленгмюра.

Ефективність інгібувальної дії 2-гідроксифеніл-5-меркапто-1-окса-3,4-діазолу, 2-феніл-5-меркапто-1-окса-3,4-діазолу, 2-цинаміл-5-меркапто-1-окса-3,4-діазолу в 1Н та 3Н розчинах сульфатної та хлоридної кислот описано авторами [20]. При концентрації інгібіторів від 100 до 500 ppm виявлено збільшення ефективності інгібування з підвищенням концентрації для обох кислот.

Інгібуюча здатність 2,5-біс(4-диметиламінофеніл)-1,3,4-оксодіазолів у 1 М розчині HCl при корозії вуглецевої сталі досліджена в роботі [21]. Ефективність протикорозійної дії зростає зі збільшенням концентрації

інгібітору та досягає до 93% при концентрації 1 ммоль/л, що підтверджено масометричним та електрохімічним методами. Поляризаційні дослідження показали, що сполука є інгібітором змішаного типу. Адсорбція цього похідного 1,3,4-оксадіазолу на поверхні вуглецевої сталі в 1 М розчині HCl відповідає ізотермі Ленгмюра, а значення  $\Delta G^\circ$  адсорбції вказує хемосорбцію. Дослідження поверхні методом растрової електронної мікроскопії та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії показали, що інгібіторний шар складається з суміші оксиду та гідроксиду заліза, в яку включені молекули інгібітору [21].

Дослідження корозії латуні в SCW-розчині у присутності 2,5-біс(2-метилфеніл)-1,3,4-оксадіазолу показали, що при концентрації інгібітора від  $4 \cdot 10^{-4}$  до  $10 \cdot 10^{-4}$  ступінь захисту коливається від 23% до 50% і при збільшенні концентрації до  $12 \cdot 10^{-4}$  М зменшується до 40%. Для 2,5-біс(3-метилфеніл)-1,3,4-оксадіазолу встановлено подібну закономірність, але ефективність інгібування значно вища (від 69% до 91%). А для 2,5-біс(4-метилфеніл)-1,3,4-оксадіазолу ефективність інгібування становить від 58% до 90% при відповідних концентраціях [22].

Вивчення протикорозійної ефективності 2,5-біс(2-піридил)-1,3,4-оксадіазолу та 2,5-біс-(2-гідроксифеніл)-1,3,4-оксадіазолу в розчинах кислот описано в [23]. При витримки зразків сталі протягом 24 годин в 1М розчині хлоридної кислоти встановлено ефективність інгібування 95,3% та 98,2% відповідно при концентрації інгібіторів 80 мг/л. У 0,5М розчині сульфатної кислоти за тих самих умов досліджені похідні показують дещо гіршу ефективність (64,1% та 68,9% відповідно).

Таким чином клас похідних оксадіазолу є перспективним для пошуку нових високоефективних інгібіторів кислотної корозії.

## РОЗДІЛ 2

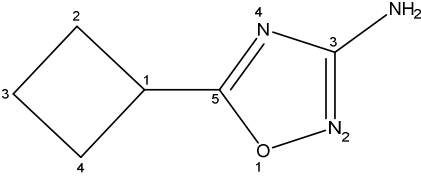
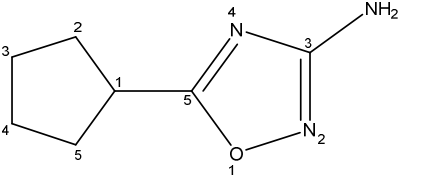
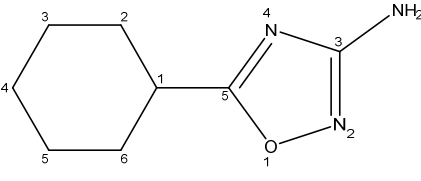
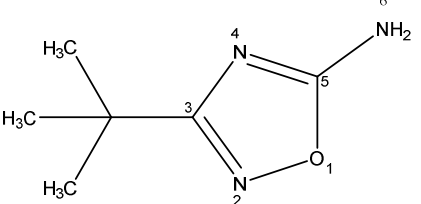
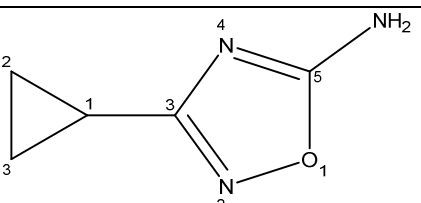
### ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1. Об'єкти дослідження

Для дослідження було обрано ряд похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу, формули яких наведено у табл. 2.1.

Таблиця 2.1

Досліджені похідні аміно-1,2,4-оксодіазолу

| № | Структурна формула та номери атомів                                                 | Назва за IUPAC                          |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 |    | 5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін  |
| 2 |  | 5-(циклопентил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін |
| 3 |  | 5-(циклогексил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін |
| 4 |  | 3-(третбутил)-1,2,4-оксодіазол-5-амін   |
| 5 |  | 3-(циклопропіл)-1,2,4-оксодіазол-5-амін |

Сполуки синтезовано та надано для дослідження співробітником ТОВ НВП «Укроргсинтез» О.П. Макеєм.

Для дослідження були обрано вуглецеві сталь 10 та сталь 45, які широко застосовуються у техніці. Хімічний склад досліджуваних сталей наведено у табл. 2.2 [24].

Таблиця 2.2

**Хімічний склад (%) досліджених сталей (інше – Fe)**

| Марка сталі | C         | Si        | Mn        | Ni    | S     | P      | Cr    | Cu    |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 10          | 0,07-0,14 | 0,17-0,37 | 0,35-0,65 | ≤0,30 | <0,04 | <0,035 | ≤0,15 | ≤0,30 |
| 45          | 0,42-0,50 | 0,17-0,37 | 0,50-0,80 | <0,30 | <0,04 | <0,035 | <0,25 | <0,30 |

## 2.2. Методи дослідження

Електрохімічні дослідження проводили з використанням потенціостату-гальваностату PGstat500n та трьохелектродної комірки з розділеним катодним і анодним простором. В якості робочих електродів використовували зразки циліндричної форми зі сталі 10 та сталі 45 (площа  $0,65 \text{ см}^2$ ), допоміжний електрод – платиновий, електрод порівняння – хлорид срібний ( $E = 0,22 \text{ В}$ ). Температура проведення досліду  $293\text{К}$ . В якості корозивного середовища використовували  $1\text{М}$  розчин  $\text{HCl}$ . Концентрація аміно-1,2,4-оксодіазолів становила  $20 \text{ ммоль/л}$ .

Поляризаційні криві знімали від потенціалу вільної корозії ( $E_{st}$ ) до  $800 \text{ мВ}$  (катодна) та від  $E_{st}$  до  $200 \text{ мВ}$  (анодна). Швидкість подачі потенціалу становила  $10 \text{ мВ/с}$ . Струм реєстрували за допомогою комп'ютера та програмного забезпечення PGstat500n. Для оцінки ефективності дії композицій та їх впливу на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційних сталей будували графічні залежності потенціалу від логарифму густини струму та проводили розрахунки. Визначали потенціал та струм електрохімічної корозії ( $E_{st}$ ,  $I_{st}$ ), катодного ( $E_k$ ,  $I_k$ ) та анодного ( $E_a$ ,  $I_a$ ) парціальних процесів. Розраховували відповідні коефіцієнти гальмування ( $\gamma_{st}$ ,  $\gamma_k$ ,  $\gamma_a$ ) та ефективність інгібування корозійного процесу ( $Z_{st}$ ,  $Z_k$ ,  $Z_a$ ),.

Константи рівняння Тафеля  $b_k$  та  $b_a$  визначали при математичній обробці експериментальних значень струму та потенціалів, які відповідають початковим прямолінійним катодним та анодним ділянкам поляризаційної кривої. За зміною нахилу початкових прямолінійних ділянок поляризаційних кривих робили висновок про вплив на механізм протікання реакції [13].

Розрахунки енергетичних показників молекул проводили за допомогою пакету програм ChemOffice 18.0. (PerkinElmer Informatics Inc.). За допомогою програми Chem3D розраховували енергії молекулярних орбіталей для оцінки реакційної здатності молекул. Розраховували величину «енергетичної щілини» ( $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) за різницею енергій вищої зайнятої та нижньої вакантної молекулярних орбіталей. Перед проведенням розрахунків здійснювалась оптимізація геометрії молекули за методом MM2 (minimum RMS gradient = 0,010, step interval = 2, frame interval = 10, target temperature = 300 K; parameter quality: all parameters used are finalized; job type: minimize energy to minimum RMS gradient of 0,010 display every iteration).

Заряди на атомах речовин у протонованій та непротонованій формах розраховували за допомогою програми Hyperchem. При розрахунках використано метод силового поля молекулярної механіки MM+, який є загальним для всіх органічних молекул. Для оптимізації геометрії було обрано напівемпіричний метод PM3, який показує найбільш точні результати для органічних молекул, які містять елементи головних підгруп 1 і 2 груп Періодичної системи. Також він дозволяє отримувати більш коректні результати розрахунку для оксигеновмісних і нітрогеновмісних сполук. В якості алгоритму оптимізації молекулярної структури використано двохкроковий градієнтний метод сполучених градієнтів Флетчера-Рівса першого порядку (Fletcher-Reeves) [25].

Ступінь протонування молекул аміно-1,2,4-оксодіазолу оцінювали за допомогою програми ACDLogD (ACDLabs 6.00, Advanced Chemistry Development Inc.).



Статистична обробка результатів експерименту здійснювали для рівня значущості 0,05 з використанням Microsoft Excel. Кількість повторюваностей – 3. Відносна похибка одержаних результатів не перевищує 10 %.

### РОЗДІЛ 3

## ПРОТИКОРОЗІЙНА ДІЯ ПОХІДНИХ ОКСОДІАЗОЛУ У КИСЛОМУ ХЛОРИДНОМУ СЕРЕДОВИЩІ

Досліджені похідні оксодіазолу доцільно розділити на дві групи: 1,2,4-оксодіазол-3-аміни та 1,2,4-оксодіазол-5-аміни.

### 3.1. Протикорозійна дія 1,2,4-оксодіазол-3-амінів

Результати впливу похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну на електрохімічні параметри процесу корозії сталі 45 та сталі 10 у 1М розчині HCl представлено на рис. 3.1-3.10 та у табл. 3.1. - 3.8 [5, 6].

Таблиця 3.1

#### Електрохімічні параметри процесу корозії сталі 45 без та за присутності 1,2,4-оксодіазол-3-амінів

| Корозивне<br>середовище | $b_k$ | $b_a$ | $E_{st}, \text{В}$ | $i_{st}, \text{А/м}^2$ | $i_a, \text{А/м}^2$ | $i_k, \text{А/м}^2$ |
|-------------------------|-------|-------|--------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1М HCl                  | 0,13  | 0,06  | -0,47              | 8,91                   | 50,1                | 44,7                |
| 1М HCl + <b>1</b>       | 0,13  | 0,06  | -0,48              | 6,31                   | 50,1                | 25,1                |
| 1М HCl + <b>2</b>       | 0,13  | 0,04  | -0,44              | 19,96                  | 31,6                | 316,2               |
| 1М HCl + <b>3</b>       | 0,12  | 0,04  | -0,44              | 1,17                   | 12,6                | 100                 |

Примітка.  $i_a$  визначали при  $E = -0.42 \text{ В}$ ;  $i_k$  – при  $E = -0.58 \text{ В}$ .

При електрохімічній корозії сталі 45 похідні 1,2,4-оксодіазол-3-аміну **2** та **3** зміщують потенціал вільної електрохімічної корозії на 30 мВ в анодну область, а сполука **1** – на 10 мВ в катодну область (рис 3.1-3.3). Введення в корозивне середовище речовини **1** не змінює нахил тафелевої ділянки катодної та анодної кривих.

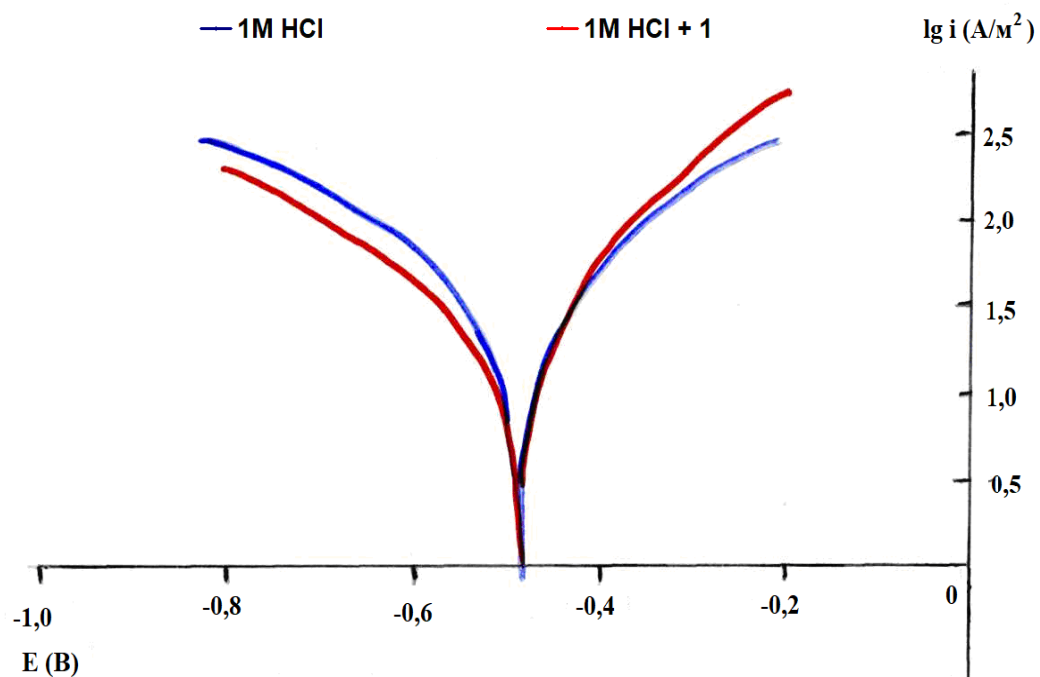


Рис 3.1. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 45 без та за присутності сполуки 1

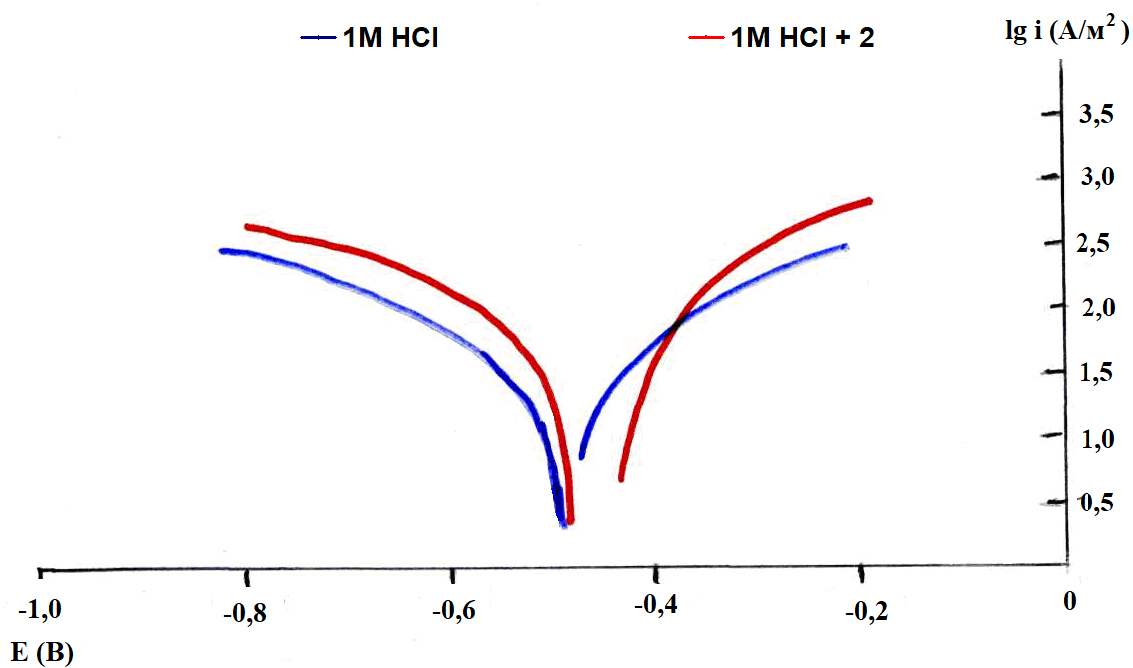


Рис 3.2. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 45 без та за присутності сполуки 2

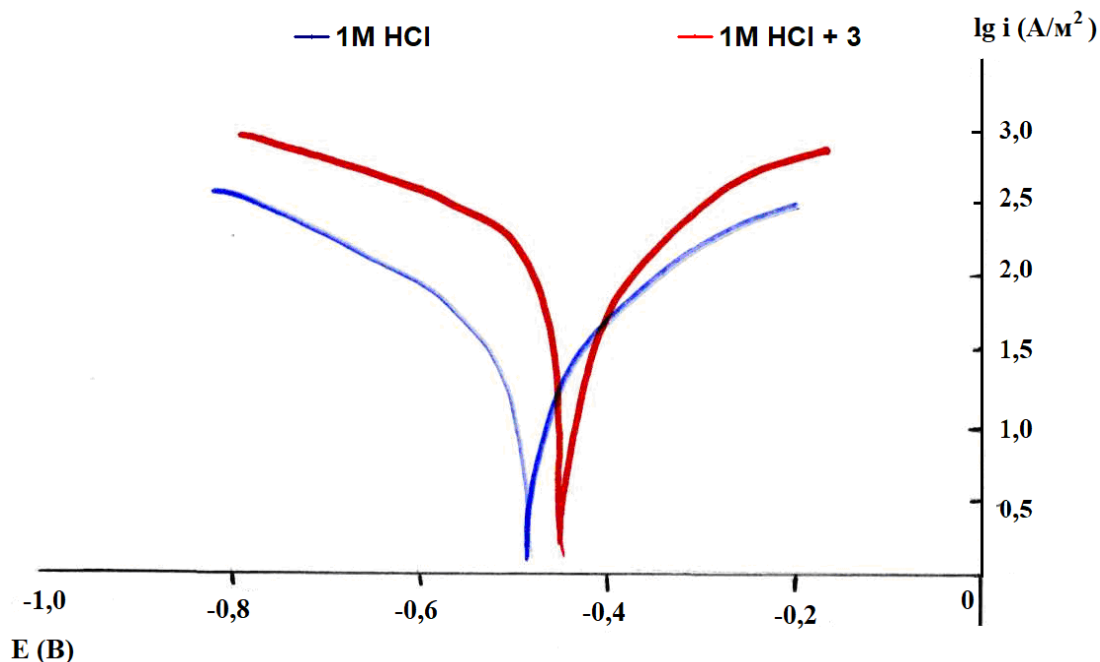


Рис 3.3. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 45 без та за присутності сполуки 3

Серед сполук цієї групи найбільш ефективним інгібітором виявилась речовина 2 (табл. 3.2.), що виявляє ступінь захисту  $Z_{st}$  до 87 %, за рахунок гальмування анодного процесу.

Таблиця 3.2

**Коефіцієнти гальмування та ступінь захисту сталі 45 за присутності 1,2,4-оксодіазол-3-амінів**

| Сполука  | $\gamma_{st}$ | $Z_{st}, \%$ | $\gamma_a$ | $Z_a, \%$ | $\gamma_k$ | $Z_k, \%$ |
|----------|---------------|--------------|------------|-----------|------------|-----------|
| <b>1</b> | 1,41          | 29           | 1          | -         | 1,78       | 43,8      |
| <b>2</b> | 7,62          | 86,9         | 3,98       | 74,9      | 0,45       | —         |
| <b>3</b> | 0,44          | —            | 1,59       | 37        | 0,14       | —         |

Примітка. «—» - показник не розраховується

Вивчення впливу похідних 1,2,4-оксодіазол-3-аміну на електрохімічну корозію сталі 10 показало більшу ефективність їх дії порівняно зі сталлю 45 (табл. 3.4).

Для досліджених речовин 1 – 3 встановлено зміщення потенціалу вільної електрохімічної корозії в анодну ділянку до 40 мВ (рис 3.4-3.6).

Введення в корозивне середовище речовин не змінює нахил тафелевої ділянки катодної кривої. На механізм протікання анодного процесу здійснює вплив лише сполука **1**.

Таблиця 3.3

**Електрохімічні параметри процесу корозії сталі 10 без та за присутності 1,2,4-оксодіазол-3-амінів**

| Корозивне середовище | $b_k$ | $b_a$ | $E_{st}, \text{В}$ | $i_{st}, \text{А/м}^2$ | $i_a, \text{А/м}^2$ | $i_k, \text{А/м}^2$ |
|----------------------|-------|-------|--------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1М НСІ               | 0,16  | 0,06  | -0,32              | 2                      | 17,78               | 3,98                |
| 1М НСІ + <b>1</b>    | 0,16  | 0,04  | -0,27              | 0,16                   | 1,99                | 3,98                |
| 1М НСІ + <b>2</b>    | 0,16  | 0,06  | -0,28              | 0,6                    | 2,51                | 2,51                |
| 1М НСІ + <b>3</b>    | 0,16  | 0,06  | -0,33              | 2                      | 25,1                | 3,98                |

Примітка.  $i_a$  визначали при  $E = -0,25 \text{ В}$ ;  $i_k$  – при  $E = -0,36 \text{ В}$ .

Захисну дію проявляють сполуки **1** та **2**, для яких переважним є гальмування анодного процесу. Найбільшу ефективність інгібування встановлено для речовини **1** ( $Z_{st} = 92 \%$ ).

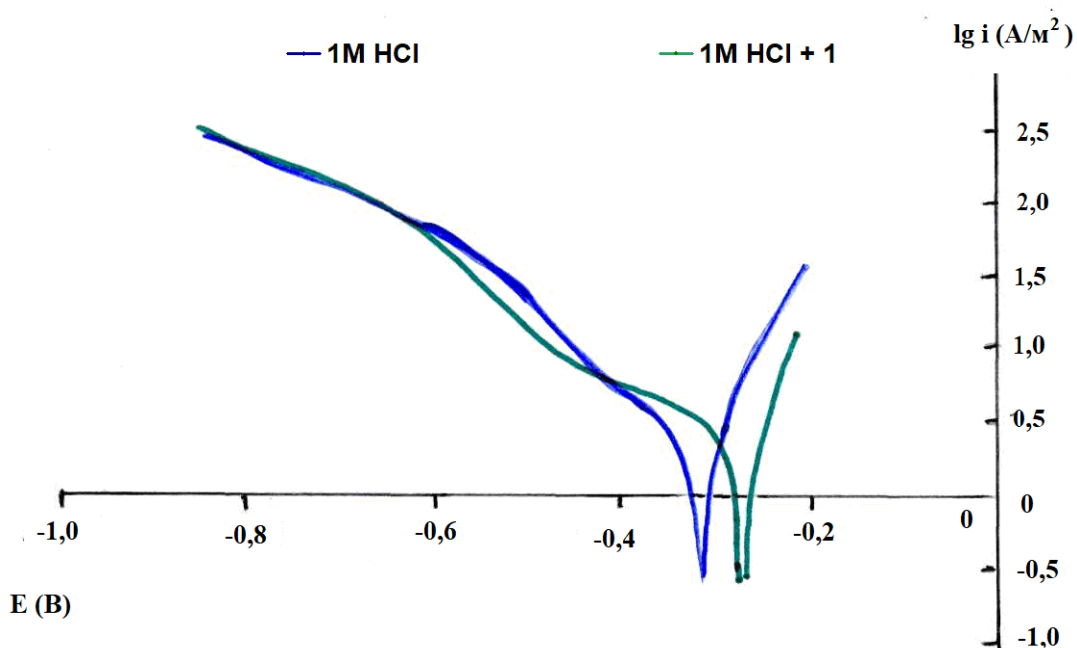


Рис 3.4. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 10 без та за присутності сполуки **1**

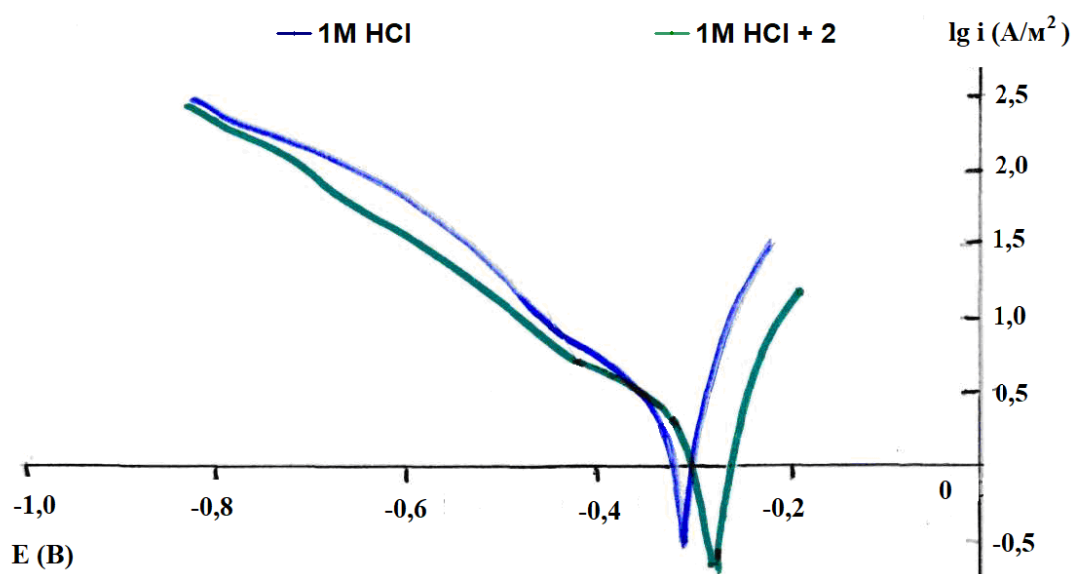


Рис 3.5. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 10 без та за присутності сполуки 2

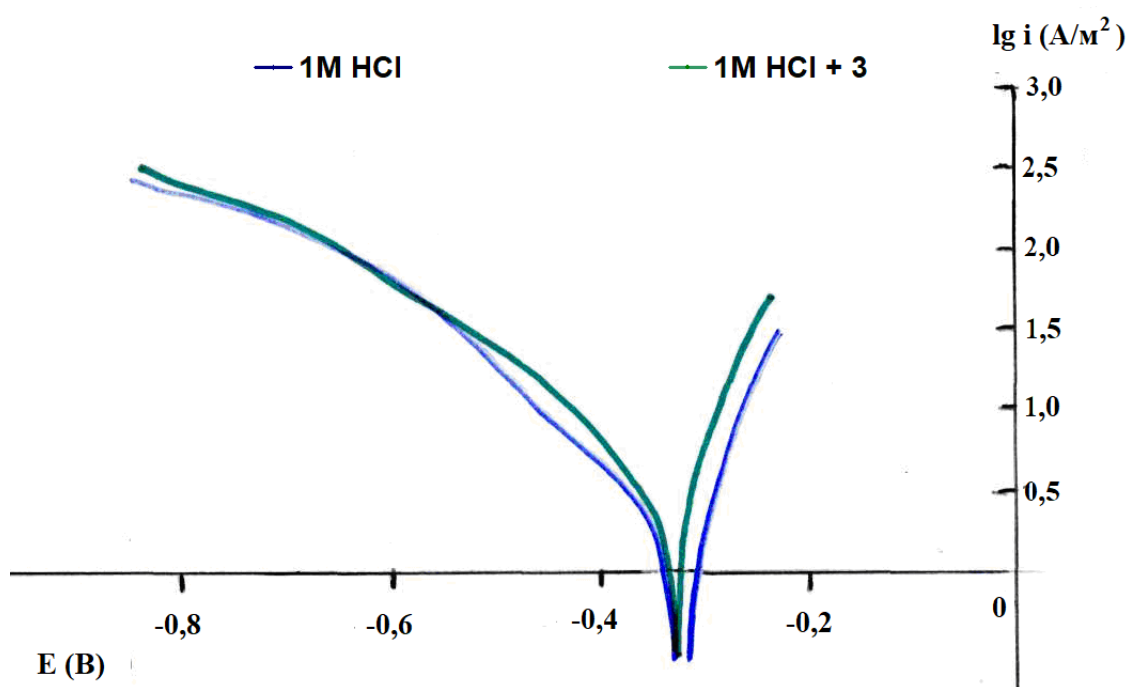


Рис 3.6. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 10 без та за присутності сполуки 3

Таблиця 3.4

**Коефіцієнти гальмування та ступінь захисту сталі 10 за  
присутності 1,2,4-оксодіазол-3-амінів**

| Сполука  | $\gamma_{st}$ | $Z_{st}, \%$ | $\gamma_a$ | $Z_a, \%$ | $\gamma_k$ | $Z_k, \%$ |
|----------|---------------|--------------|------------|-----------|------------|-----------|
| <b>1</b> | 12,5          | 92           | 8,93       | 88,8      | 1          | —         |
| <b>2</b> | 3,33          | 70           | 7,08       | 85,9      | 1,59       | 37,1      |
| <b>3</b> | 1             | —            | 0,71       | —         | 1          | —         |

Примітка. «—» - показник не розраховується

Таким чином встановлено, при корозії сталі 45 в 1М розчині HCl найбільш ефективним інгібітором ряду 1,2,4-оксодіазол-3-амінів є сполука **2** з, при корозії сталі 10 – сполука **1**.

### 3.2. Протикорозійна дія 1,2,4-оксодіазол-5-амінів

Результати впливу похідних 1,2,4-оксодіазол-5-аміну на електрохімічні параметри процесу корозії сталі 45 та сталі 10 у 1М розчині HCl представлено на рис. 3.7-3.11 та у табл. 3.5. - 3.8.

Таблиця 3.5

**Електрохімічні параметри процесу корозії сталі 45 без та за  
присутності 1,2,4-оксодіазол-5-амінів**

| Корозивне середовище | $b_k$ | $b_a$ | $E_{st}, \text{В}$ | $i_{st}, \text{А/м}^2$ | $i_a, \text{А/м}^2$ | $i_k, \text{А/м}^2$ |
|----------------------|-------|-------|--------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1М HCl               | 0,13  | 0,06  | -0,47              | 8,91                   | 50,1                | 44,7                |
| 1М HCl + <b>4</b>    | 0,13  | 0,04  | -0,44              | 7,94                   | 19,95               | 158,5               |
| 1М HCl + <b>5</b>    | 0,13  | 0,06  | -0,46              | 38                     | 251                 | 199,5               |

Примітка.  $i_a$  визначали при  $E = -0.42 \text{ В}$ ;  $i_k$  – при  $E = -0.58 \text{ В}$ .

Аналіз електрохімічних параметрів процесу корозії сталі 45 показав, що сполука **5** не змінює механізму протікання обох парціальних процесів.

При додаванні у корозивне середовище сполуки **4** змінюється нахил тафелевої ділянки анодної кривої. Обидві речовини незначно зміщують потенціал електрохімічної корозії анодну область на 10 та 30 мВ відповідно.

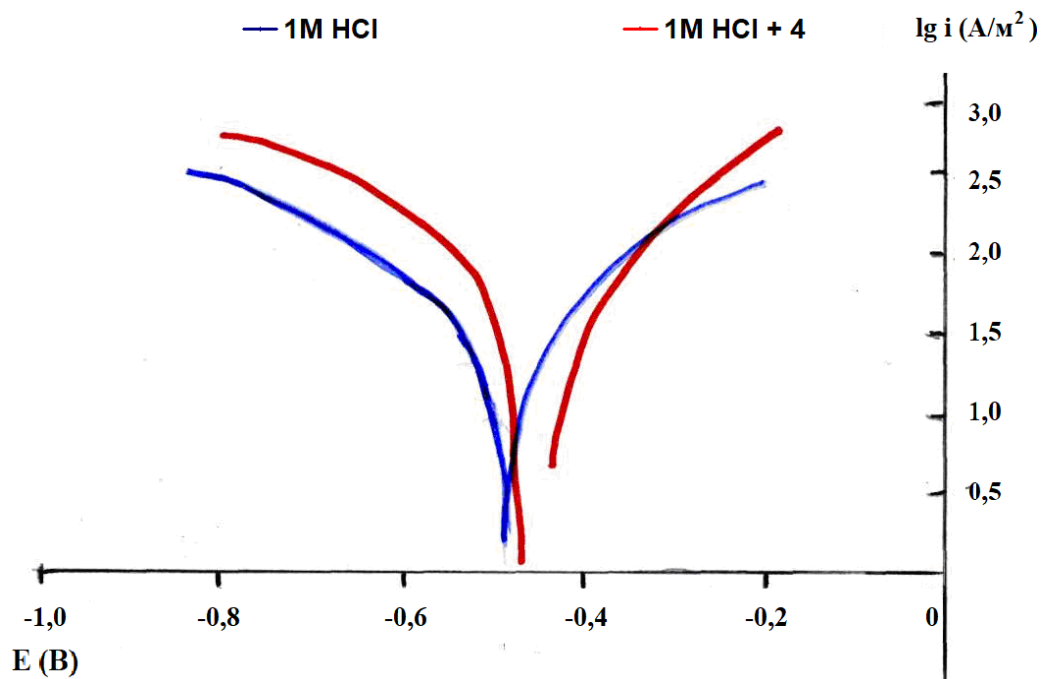


Рис 3.7. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 45 без та за присутності сполуки **4**

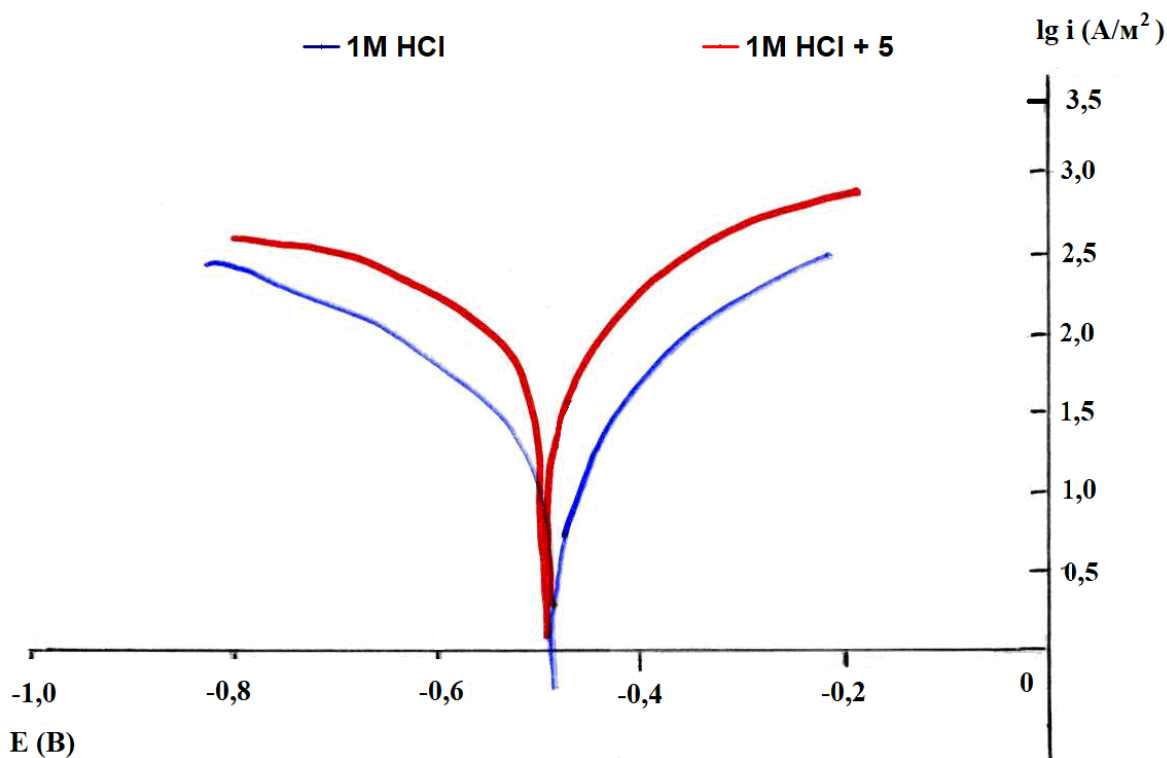


Рис 3.8. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 45 без та за присутності сполуки **5**



Серед цих сполук лише 3-(третбутил)-1,2,4-оксодіазол-5-амін виявляє невелику захисну дію сталі 45, переважно за рахунок гальмування анодного процесу.

Таблиця 3.6

**Коефіцієнти гальмування та ступінь захисту сталі 45 за  
присутності 1,2,4-оксодіазол-5-амінів**

| Сполука  | $\gamma_{st}$ | $Z_{st}, \%$ | $\gamma_a$ | $Z_a$ | $\gamma_k$ | $Z_k$ |
|----------|---------------|--------------|------------|-------|------------|-------|
| <b>4</b> | 1,12          | 10,7         | 2,51       | 60,2  | 0,28       | —     |
| <b>5</b> | 0,23          | -            | 0,2        | —     | 0,22       | —     |

Примітка. «—» - показник не розраховується

Більшу інгібуючу здатність похідних 1,2,4-оксодіазол-5-аміну виявлено при електрохімічній корозії сталі 10 (табл. 3.4). Для цих речовин встановлено зміщення потенціал вільної електрохімічної корозії в анодну ділянку до 30 мВ. Введення в корозивне середовище речовин не змінює нахил тафелевої ділянки катодної та анодної кривих.

Для 3-(третбутил)-1,2,4-оксодіазол-5-аміну встановлено уповільнення вільної електрохімічної корозії в 3,17 рази, за рахунок гальмування анодного процесу при відсутності впливу на катодний процес. Для сполуки **5** виявлено значне пришвидшення анодного процесу.

Таблиця 3.7

**Електрохімічні параметри процесу корозії сталі 10 без та за  
присутності 1,2,4-оксодіазол-5-амінів**

| Корозивне<br>середовище | $b_k$ | $b_a$ | $E_{st}, \text{В}$ | $i_{st}, \text{А/м}^2$ | $i_a, \text{А/м}^2$ | $i_k, \text{А/м}^2$ |
|-------------------------|-------|-------|--------------------|------------------------|---------------------|---------------------|
| 1М НСІ                  | 0,16  | 0,06  | -0,32              | 2                      | 17,78               | 3,98                |
| 1М НСІ + <b>4</b>       | 0,16  | 0,06  | -0,29              | 0,63                   | 4,68                | 3,98                |
| 1М НСІ + <b>5</b>       | 0,16  | 0,06  | -0,33              | 2,24                   | 50,1                | 6,3                 |

Примітка.  $i_a$  визначали при  $E = -0,25 \text{ В}$ ;  $i_k$  – при  $E = -0,36 \text{ В}$ .

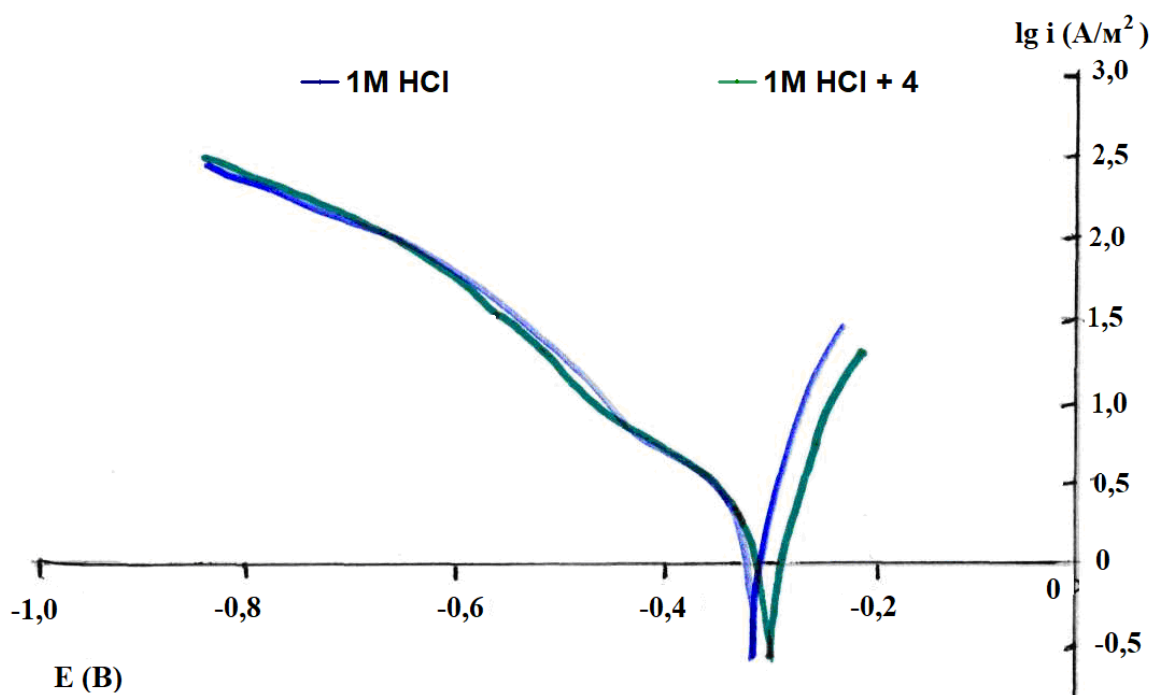


Рис 3.9. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 10 без та за присутності сполуки 4

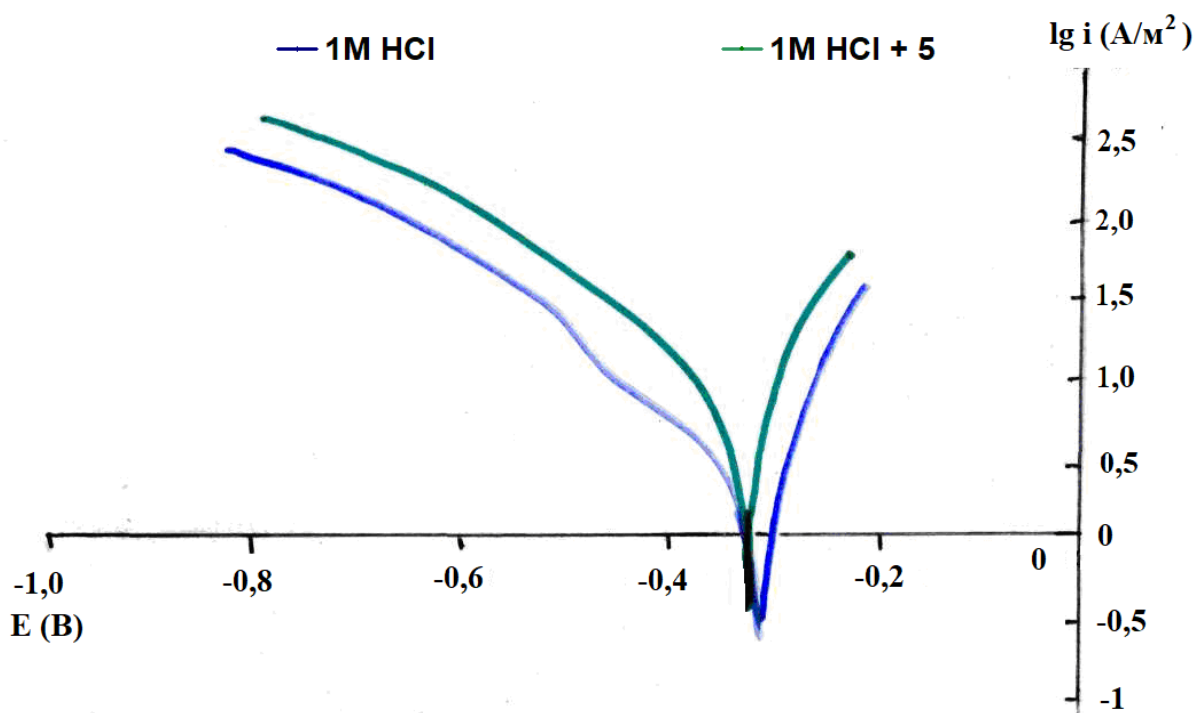


Рис 3.10. Поляризаційні катодні та анодні криві сталі 10 без та за присутності сполуки 5

Таблиця 3.8

**Коефіцієнти гальмування та ступінь захисту сталі 10 за  
присутності 1,2,4-оксодіазол-5-амінів**

| Сполука  | $\gamma_{st}$ | $Z_{st}, \%$ | $\gamma_a$ | $Z_a, \%$ | $\gamma_k$ | $Z_k, \%$ |
|----------|---------------|--------------|------------|-----------|------------|-----------|
| <b>4</b> | 3,17          | 68,5         | 3,8        | 73,7      | 1          | —         |
| <b>5</b> | 0,89          | —            | 0,35       | —         | 0,63       | —         |

Примітка. «—» - показник не розраховується

Таким чином всі досліджені речовини виявили більший ступінь захисту при корозії сталі 10. Найбільшу ефективність інгібування встановлено для 5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-аміну ( $Z_{st} = 92 \%$ ).

### 3.3. Квантово-хімічні дескриптори похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу

Для пояснення механізму впливу речовин на корозійно-електрохімічну поведінку сталі важливим є розрахунок квантово-хімічних параметрів молекул та визначення форми знаходження у корозивному середовищі.

Значення енергій вищої зайнятої молекулярної орбіталі ( $E_{HOMO}$ ), нижньої вільної молекулярної орбіталі ( $E_{LUMO}$ ) та їх різниці для похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу представлено в табл. 3.9.

Таблиця 3.9

**Енергетичні характеристики похідних аміно-1,2,4-оксодіазолу**

| Сполука  | $E_{LUMO}, \text{eV}$ | $E_{HOMO}, \text{eV}$ | $(E_{HOMO} - E_{LUMO}), \text{eV}$ |
|----------|-----------------------|-----------------------|------------------------------------|
| <b>1</b> | 4,207                 | -8,467                | 12,674                             |
| <b>2</b> | 4,325                 | -8,441                | 12,766                             |
| <b>3</b> | 4,422                 | -8,440                | 12,862                             |
| <b>4</b> | 6,174                 | -9,016                | 15,190                             |
| <b>5</b> | 5,428                 | -8,698                | 14,126                             |

Всі молекули характеризуються позитивним значенням енергії нижньої вакантної молекулярної орбіталі, що вказує на їх нуклеофільні властивості. Значна енергетична щілина ( $E_{HOMO} - E_{LUMO}$ ) вказує на високу реакційну здатність молекул [26], що є важливим для адсорбційної взаємодії з поверхнею металу і утворення захисних шарів.

Досліджені похідні можуть мати різний ступінь протонування молекули в залежності від pH середовища (рис. 3.11).

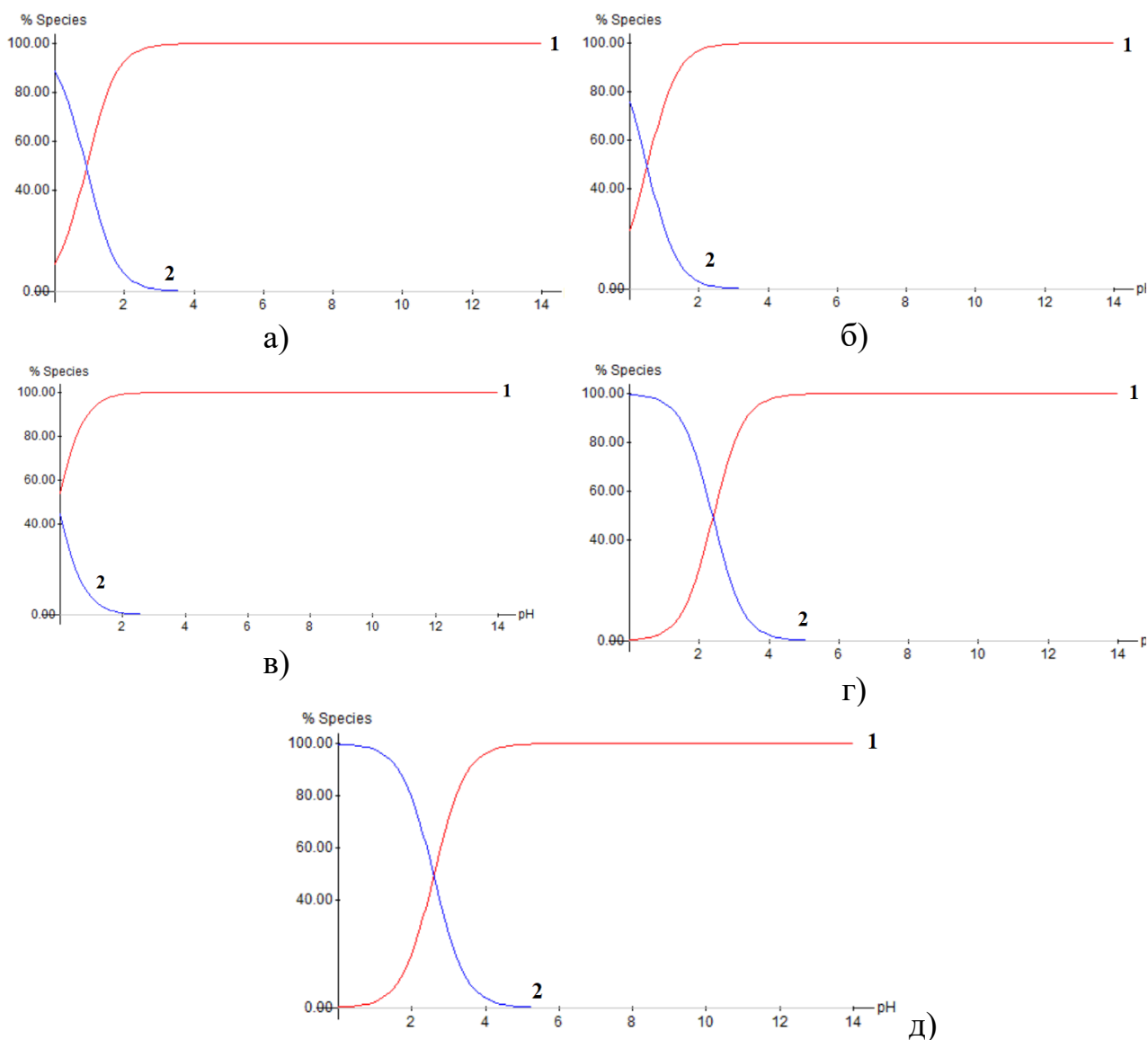


Рис. 3.11. Вірогідність існування аміно-1,2,4-оксодіазолів в розчинах з різним значенням pH у вигляді певної форми: 1 – непротонована; 2– протонована по одному атому Нітрогену: а) сполука 1; б) сполука 2; в) сполука 3; г) сполука 4; д) сполука 5

Для пояснення впливу речовин на корозійно-електрохімічну поведінку сталі у 1М розчині хлоридної кислоти важливо було з'ясувати ступінь протонування молекул 1,2,4-оксодіазол-3-амінів (рис. 3.11, а-в) та 1,2,4-оксодіазол-5-амінів (рис. 3.11, г, д); оцінити вірогідність існування молекул в розчинах з різним значенням показника кислотності середовища у вигляді певної форми.

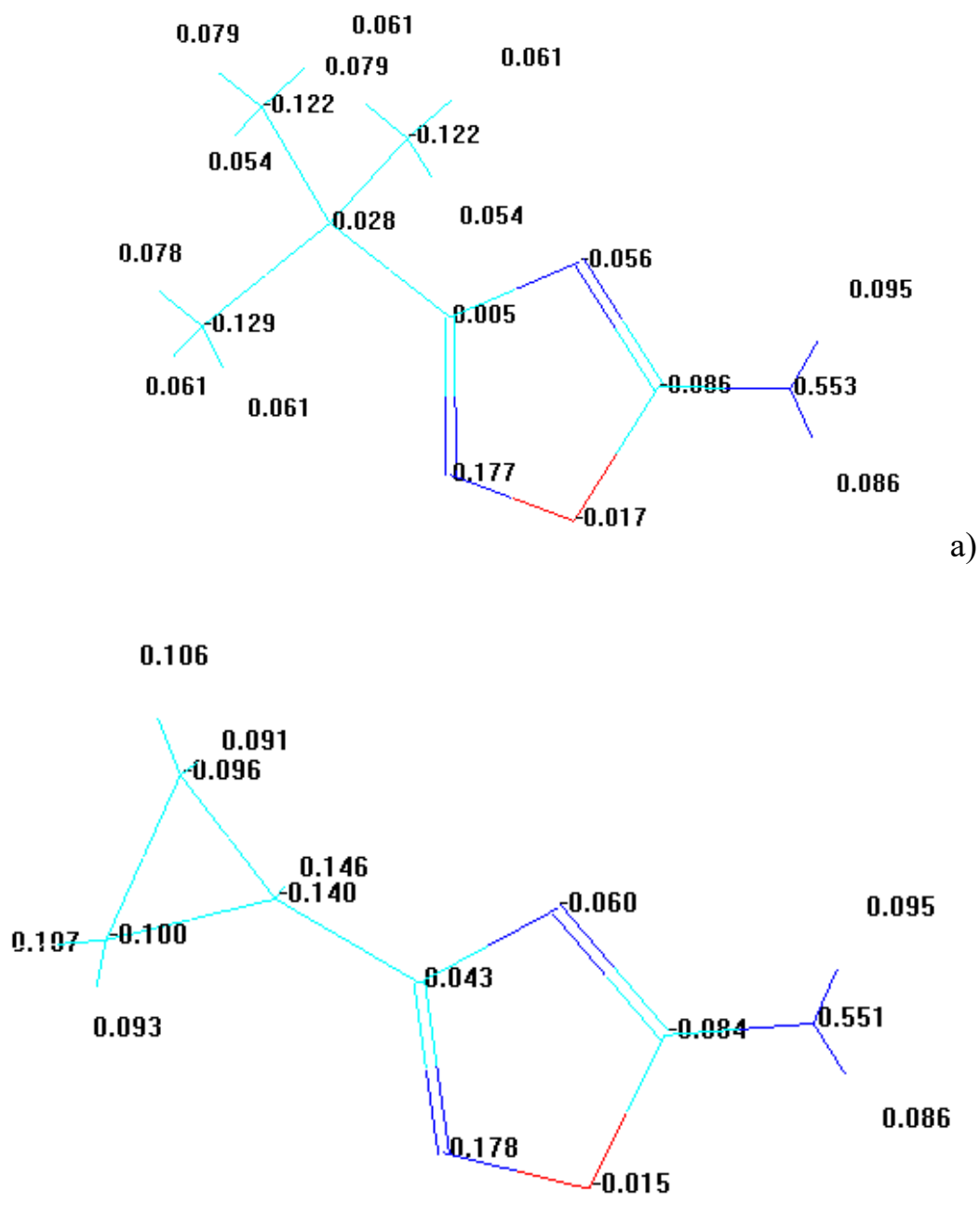
Встановлено, що при  $\text{pH} = 0$  для всіх сполук крім **3** переважаючою є форма молекули, протонувана по одному атому Нітрогену.

Для молекули сполук **4** та **5** встановлено протонування по другому атому Нітрогену (табл. 2.1.), для сполуки **1** та **2** – по четвертому атому Нітрогену. Молекула речовини **3** є електронейтральною, що пояснює її найменший вплив на корозійно-електрохімічну поведінку сталі.

Розподіл зарядів на адсорбційно-реакційних центрах протонуваних (сполуки **1, 2, 4, 5**) та непротонуваної (сполука **3**) молекул представлено на рис. 3.12. та 3.13.

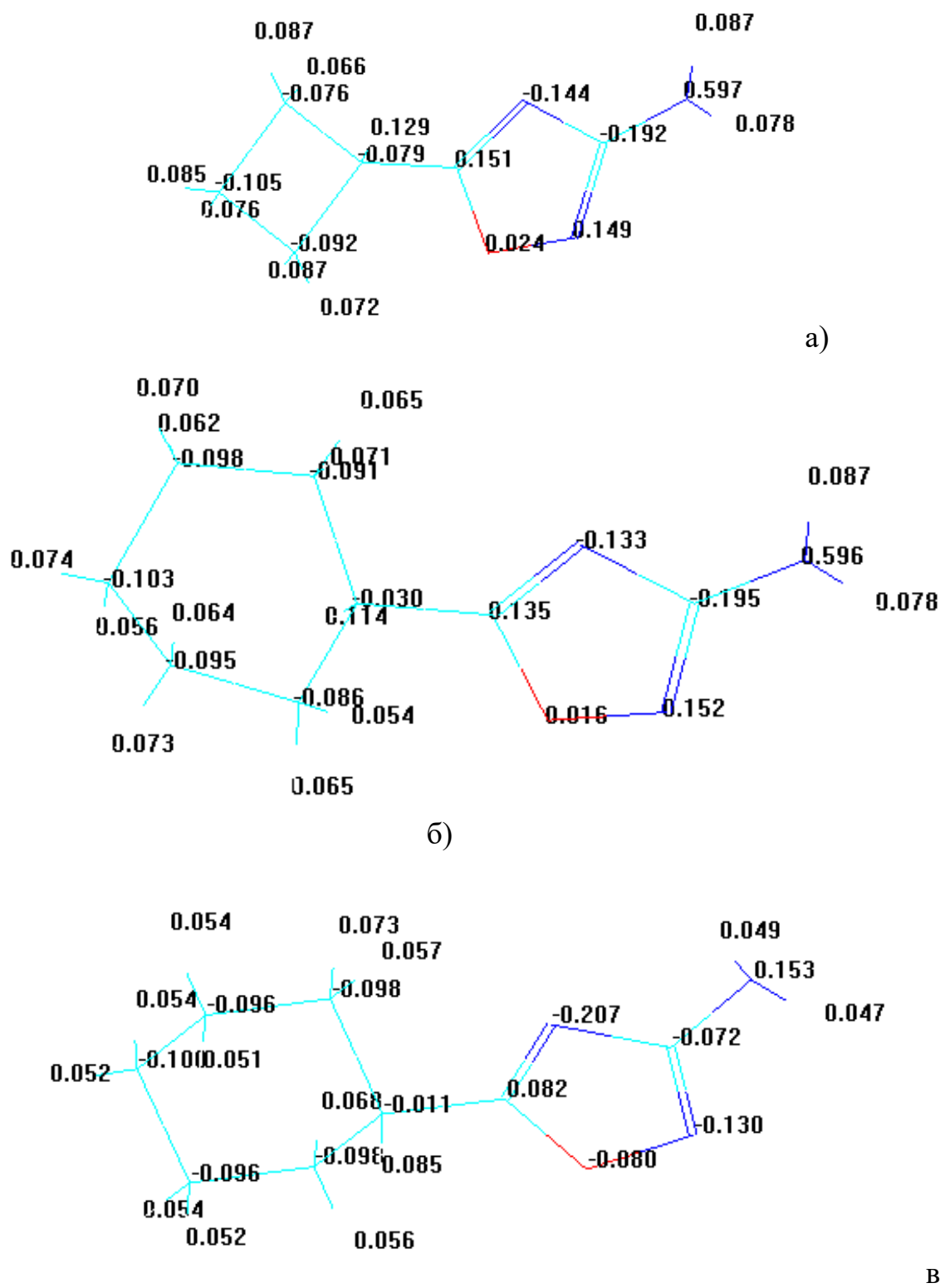
Розподіл зарядів на атомах катіонів 1,2,4-оксодіазол-5-амінів (рис. 3.12) практично не відрізняється. У сполук **4** та **5** наявні позитивно заряджені атоми Нітрогену аміногрупи та оксодіазольного циклу ( $\text{N}^2$ ), що може сприяти адсорбції на негативно зарядженій у розчині хлоридної кислоти поверхні сталі. Інший атом Нітрогену ( $\text{N}^4$ ) циклу має незначний негативний заряд на рівні зарядів атомів Карбону. Низька протикорозійна дія сполуки **5** вірогідно пов'язана з конформацією молекули, яка ускладнює її адсорбцію на поверхні сталі.

Розподіл зарядів на атомах катіонів 1,2,4-оксодіазол-3-амінів показано на рис. 3.13. Ефективність протикорозійної дії сполук **1** та **2** може бути пов'язана з високим позитивним зарядом на атомі Нітрогену аміногрупи та наявністю позитивно зарядженого адсорбційного центру у вигляді Нітрогену оксодіазольного циклу.



Примітка: блакитним позначено атоми Карбону та їх зв'язки, синім – Нітрогену, червоним – Оксигену, білим – Гідрогену.

Рис. 3.12. Розподіл зарядів на атомах катіонів 1,2,4-оксодіазол-5-амінів: а) сполука **4**; б) сполука **5**



Примітка: блакитним позначено атоми Карбону та їх зв'язки, синім – Нітрогену, червоним – Оксигену, білим – Гідрогену.

Рис. 3.13. Розподіл зарядів на атомах катіонів 1,2,4-оксодіазол-3-амінів: а) катіону сполуки **1**; б) катіону сполуки **2**; в) сполуки **3**

Відсутність позитивно заряджених гетероатомів та невисокий позитивний заряд на атомі Нітрогену аміногрупи в електронейтральній молекулі речовини **3** зумовлює зниження її протикорозійної дії.

Таким чином, вплив похідних оксодіазолів на корозійно-електрохімічну поведінку сталей залежить від ступеня протонування молекул та розподілу зарядів на адсорбційно-реакційних центрах.



## ВИСНОВКИ:

1) Встановлено, що похідні 1,2,4-оксодіазол-3-амінів впливають на корозійно-електрохімічну поведінку конструкційної сталі в 1М розчині HCl. У випадку корозії сталі 45 найбільшу ефективність інгібування виявляє 5-(циклопентил)-1,2,4-оксодіазол-3-амін. Для інгібування корозії сталі 10 найбільшу ефективність встановлено для 5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-аміну ( $Z_{st} = 92 \%$ ).

2) Вплив похідних оксодіазолів на корозійно-електрохімічну поведінку сталей залежить від ступеня протонування молекул та розподілу зарядів на адсорбційно-реакційних центрах. Протоновані молекули оксодіазол-5-амінів виявляють більшу захисну дію, ніж електронеутральні.

3) Квантово-хімічними розрахунками показана наявність у похідних 1,2,4-оксодіазол-3-амінів позитивно заряджених атомів Нітрогену, що буде сприяти їх адсорбції на негативно зарядженій у розчині хлоридної кислоти поверхні сталі.

4) Ефективність протикорозійної дії 5-(циклобутил)-1,2,4-оксодіазол-3-аміну та 5-(циклопентил)-1,2,4-оксодіазол-3-аміну може бути пов'язана з високим позитивним зарядом на атомі Нітрогену аміногрупи та наявністю позитивно зарядженого адсорбційного центру у вигляді Нітрогену оксодіазольного циклу.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Белопольський М.Г., Корольов П.В. Управління ризиками корозійної небезпеки як чинник сталого розвитку промислових підприємств. Економічний вісник Донбасу. 2017. № 2(48). С. 168-176.
2. 2,5-Bis(4-pyridyl)-1,3,4-oxadiazole as efficient organic corrosion inhibitor for carbon steel in normal hydrochloric acid medium: Influence of the temperature on the inhibition process / H. Jafil, E. Ech-chihbi, I. Nadi [et al.]. Moroccan Journal of Chemistry. 2024. Vol.12(3). P.1172-1191.
3. Newly synthesized oxadiazole derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Experimental and theoretical approaches / S. Kumar, V. Kalia, M. Goyal [et al.]. Journal of Molecular Liquids. 2022. Vol. 357. 119077. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119077>
4. Corrosion Inhibitive Properties of 5-(4-Aminophenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol and 5-(4-Methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole-2-thiol on Mild Steel in 1.0 M HCl Solution / V. Kalia, P. Kumar, S. Kumar [et al.]. Asian Journal of Chemistry. 2021. Vol. 33, №. 12. P. 2953-2964. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2021.23394>
5. Бондар О.С., Завада Д.М., Курмакова І. М. Композиції наночасток міді та похідних оксодіазолу як інгібітори корозії сталі в кислому хлоридному середовищі. XVIII Полтавські хімічні читання: збірник наукових праць Всеукраїнської науково-практичної конференції, (Полтава, 12 – 13 березня 2025 р.) / МОН України, Полтав. нац. пед. ун-т ім. В. Г. Короленка [та ін.]. Полтава: Редакційно-видавничий відділ ПНПУ імені В. Г. Короленка. 2025. С. 6-8.
6. Бондар О.С., Завада Д.М., Курмакова І.М. Протикорозійна дія похідних оксодіазолу у кислому хлоридному середовищі. Фундаментальні та прикладні дослідження в сучасній хімії та фармації: збірник статей за матеріалами XI Міжнародної заочної наук.-практ. конф. молодих учених (Ніжин, 15 квітня 2025 р.) / заг. ред. В. В.Суховєєва. Ніжин: НДУ ім. Миколи Гоголя, 2025. С. 24-27.

7. Кондращенко О.В. Корозія і захист матеріалів та конструкцій. Харків: ХНАМГ, 2005. 124 с.
8. Хімічна корозія та захист металів: навчальний посібник / П.І. Стоєв, С.В. Литовченко, І.О. Гірка, та ін. Х.: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2019. 216 с.
9. Khoshnaw F. Corrosion Atlas Case Studies. Elsevier. 2023. 230 p.  
[doi:10.1016/B978-0-12-818760-9.02004-3](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818760-9.02004-3)
10. Whillock G.O.H., Worthington S.E., Abdullahi A.A. Corrosion in Nitric Acid. in book: Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. 2017. Vol. 2. P. 1250-1269. DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.09208-0
11. Landolt D. Corrosion and surface chemistry of metals. EPFL Press. Switzerland 2007. 615 p.
12. Peres N. Electrochemistry and Corrosion Science. Cham: Springer International Publishing, 2016. 466 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-24847-9> 466 с.
13. Bard A. J., Faulkner L. R. Electrochemical methods: fundamentals and applications. 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 2001. 833 p.
14. Розвиток електрохімічних методів вимірювання швидкості корозії металів наукової школи професора Л.І. Антропова / Ю.С. Герасименко, Н.А. Білоусова, Г.С. Васильєв, [та ін.]. Наукові вісті НТУУ "КПІ". 2013. № 6 С. 89-102.
15. Застосування методу лінійної поляризації (Іpr) для моніторингу ефективності інгібіторного захисту нафтопромислового обладнання / Р.М. Вишневський, В.В. Григора, І.С. Кисіль [та ін.]. Методи та прилади контролю якості. 2008. № 21. С. 91-96.
16. Striletskyi Y., Rovinsky V., Yevchuk O. Method of studying corrosion processes of metal electrodes by surface voltage fluctuations. Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2016. Vol. 3, №9(81). P. 24–29.  
<https://doi.org/10.15587/1729-4061.2016.71969>
17. Гуменюк О., Трус І. Аналіз сучасних методів вимірювання швидкості корозії. Biota. Human. Technology. 2025. № 1. С. 197-210.

18. Synthesis, characterization and corrosion inhibition potential of oxadiazole derivatives for mild steel in 1M HCl: Electrochemical and computational studies / V. Kalia, P. Kumar, S. Kumar [et al.]. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 348. 118021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.118021>.
19. Lebrini M., Bentiss F., Vezin H., Lagrenée M. Inhibiting effects of some oxadiazole derivatives on the corrosion of mild steel in perchloric acid solution. *Applied Surface Science*. 2005. Vol. 252, Issue 4. P. 950-958.
20. Baskar R., Lgazb H., Salghi R. Heterocyclic Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel: A Review. *Chemical Science & Engineering Research*. 2019. Vol. 1(1). P. 32-54. DOI:10.36686/Ariviyal.CSER.2019.01.01.005
21. Corrosion inhibition performance of 2,5-bis(4-dimethylaminophenyl)-1,3,4-oxadiazole for carbon steel in HCl solution: Gravimetric, electrochemical and XPS studies / M. Bouanis, M. Tourabi, A. Nyassi [et al.]. *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 389. P. 952-966. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.115>
22. Inhibitive properties of 2,5-bis(n-methylphenyl)-1,3,4-oxadiazole and biocide on corrosion, biocorrosion and scaling controls of brass in simulated cooling water / A. Rochdi, O. Kassou, N. Dkhireche [et al.]. *Corrosion Science*. 2014. Vol. 80. P. 442–452, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.067>
23. Bentiss F., Traisnel M., Lagrenée M. The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*. 2000. Vol. 42, Issue 1. P. 127-146.
24. Криль Я.А., Геворкян Е.Д., Луцак Д.Л. Матеріалознавство. Сталь: класифікація, виробництво, споживання, маркування. К.: Новий світ-2000, 2023. 267 с.
25. Туровська О.М. Туровський М.А. Практикум з квантової хімії. Навчально-методичний посібник Донецьк : ДонНУ, 2007. 131 с.
26. Jun-ichi Aihara. Reduced HOMO-LUMO Gap as an Index of Kinetic Stability for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*. 1999. Vol 103, Is. 37. P. 7487-7495.



## Звіт подібності

### метадані

Назва організації

**National University "Chernihiv Collegium"**

Заголовок

**Корозійно-електрохімічна поведінка сталі в кислому хлоридному середовищі за присутності похідних амінооксодіазолу**

Автор

Науковий керівник / Експерт

**Д.М. Завада О.С. Бондар**

підрозділ

**National University "Chernihiv Collegium"**

### Обсяг знайдених подібностей

Коефіцієнт подібності визначає, який відсоток тексту по відношенню до загального обсягу тексту було знайдено в різних джерелах. Зверніть увагу, що високі значення коефіцієнта не автоматично означають плагіат. Звіт має аналізувати компетентна / уповноважена особа.



КП 1

**25**

Довжина фрази для коефіцієнта подібності 2



КП 2

**6679**

Кількість слів



КЦ

**48588**

Кількість символів

### Тривога

У цьому розділі ви знайдете інформацію щодо текстових спотворень. Ці спотворення в тексті можуть говорити про МОЖЛИВІ маніпуляції в тексті. Спотворення в тексті можуть мати навмисний характер, але частіше характер технічних помилок при конвертації документа та його збереженні, тому ми рекомендуємо вам підходити до аналізу цього модуля відповідально. У разі виникнення запитань, просимо звертатися до нашої служби підтримки.

|                        |  |    |
|------------------------|--|----|
| Заміна букв            |  | 42 |
| Інтервали              |  | 0  |
| Мікропробіли           |  | 5  |
| Білі знаки             |  | 0  |
| Парафрази (SmartMarks) |  | 10 |

### Подібності за списком джерел

Нижче наведений список джерел. В цьому списку є джерела із різних баз даних. Копію тексту означає в якому джерелі він був знайдений. Ці джерела і значення Коефіцієнту Подібності не відображають прямого плагіату. Необхідно відкрити кожне джерело і проаналізувати зміст і правильність оформлення джерела.

#### 10 найдовших фраз

Копію тексту

| ПОРЯДКОВИЙ<br>НОМЕР | НАЗВА ТА АДРЕСА ДЖЕРЕЛА URL (НАЗВА БАЗИ)                                                                                                                                                                         | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ<br>СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1                   | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>6/3/2020<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | 32 0.48 %                                 |
| 2                   | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>6/3/2020<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | 21 0.31 %                                 |

|    |                                                                                                                                                                                                                  |           |
|----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 3  | Розробка рекомендацій щодо урахування впливу зовнішніх факторів на системи озброєння<br>5/12/2025<br>Odesa Military academy (Odesa Military academy)                                                             | 21 0.31 % |
| 4  | Розробка рекомендацій щодо урахування впливу зовнішніх факторів на системи озброєння<br>5/12/2025<br>Odesa Military academy (Odesa Military academy)                                                             | 20 0.30 % |
| 5  | 2016_803050301_Bai_Tetiana_Volodymyrivna_37282<br>10/25/2024<br>National University "Lviv Politechnika" (National University Lviv Politechnika)                                                                  | 20 0.30 % |
| 6  | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>6/3/2020<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | 15 0.22 % |
| 7  | Синтез та властивості нових похідних тіогліколевої кислоти<br>6/1/2018<br>Nizhyn Mykola Gogol State University (Факультет природничо-географічних і точних наук)                                                 | 14 0.21 % |
| 8  | Розробка рекомендацій щодо урахування впливу зовнішніх факторів на системи озброєння<br>5/12/2025<br>Odesa Military academy (Odesa Military academy)                                                             | 14 0.21 % |
| 9  | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>6/3/2020<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | 12 0.18 % |
| 10 | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>6/3/2020<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | 11 0.16 % |

з бази даних RefBooks (0.00 %)

| порядковий номер                | заголовок                                                                                                                                                                                                        | кількість ідентичних слів (фрагментів) |
|---------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| з домашньої бази даних (1.66 %) |                                                                                                                                                                                                                  |                                        |
| порядковий номер                | заголовок                                                                                                                                                                                                        | кількість ідентичних слів (фрагментів) |
| 1                               | Вплив протонування вторинних N-гетарилметил-N-ариламінів на їх протикорозійну дію в кислих середовищах.docx<br>6/3/2020<br>National University "Chernihiv Collegium" (National University "Chernihiv Collegium") | 111 (8) 1.66 %                         |

з програми обміну базами даних (1.75 %)

| порядковий номер | заголовок                                                                                                                                                        | кількість ідентичних слів (фрагментів) |
|------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1                | Розробка рекомендацій щодо урахування впливу зовнішніх факторів на системи озброєння<br>5/12/2025<br>Odesa Military academy (Odesa Military academy)             | 72 (5) 1.08 %                          |
| 2                | 2016_803050301_Bai_Tetiana_Volodymyrivna_37282<br>10/25/2024<br>National University "Lviv Politechnika" (National University Lviv Politechnika)                  | 20 (1) 0.30 %                          |
| 3                | Синтез та властивості нових похідних тіогліколевої кислоти<br>6/1/2018<br>Nizhyn Mykola Gogol State University (Факультет природничо-географічних і точних наук) | 14 (1) 0.21 %                          |

|   |                                                                                                                                                                                                                   |               |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| 4 | CNUT/<br>Корозія__та__захист__металів__від__корозії__:_метод.__вказ.__до__виконання_лаб.__робіт__для__<br>_студ.__н.pdf<br>8/28/2017<br>National University Chernihiv Politechnika (NUCP) course papers (Deanery) | 11 (1) 0.16 % |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|

#### з Інтернету (0.22 %)



| ПОРЯДКОВИЙ<br>НОМЕР | ДЖЕРЕЛО URL                                                                                                                                 | КІЛЬКІСТЬ ІДЕНТИЧНИХ<br>СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |
|---------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1                   | <a href="https://old.nas.gov.ua/text/pdfNews/antykorozijnyni_zahyst.pdf">https://old.nas.gov.ua/text/pdfNews/antykorozijnyni_zahyst.pdf</a> | 15 (2) 0.22 %                             |

#### Список прийнятих фрагментів (немає прийнятих фрагментів)

| ПОРЯДКОВИЙ НОМЕР | ЗМІСТ | КІЛЬКІСТЬ ОДНАКОВИХ СЛІВ (ФРАГМЕНТІВ) |
|------------------|-------|---------------------------------------|
|------------------|-------|---------------------------------------|