



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00243**

(22) Data de depozit: **17.03.2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.12.2012** BOPI nr. **12/2012**

(41) Data publicării cererii:
30.09.2011 BOPI nr. **9/2011**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE
CONDENSATĂ - INCEMC - TIMIȘOARA,**
STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU
NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

• **BALCU IONEL,** CALEA ARADULUI NR.10,
AP.59, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **SEGNEANU ADINA-ELENA,**
STR.MARTIR I.STANCIU NR.8, AP.12,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• **URMOSI ZOLTAN-GYULA,**
STR.CALEA BUCUREȘTI NR.102, BL.209,
AP.24, BRAȘOV, BV, RO;

• **MACARIE AMALIA CORINA,**
STR.ANDREI MUREȘANU NR.11,
BAIA MARE, MM, RO;
• **MIRICA MARIUS CONSTANTIN,**
CALEA LUGOJULUI NR.4, BL.A 13, SC.A,
AP.5, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **IORGA MIRELA IOANA,**
STR. MARTIR ANTON FLORIAN, BL.C 11,
AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;
• **VLĂTĂNESCU VALERIA NANDINA,**
STR. F. C. RIPENSIA NR.26, AP.25,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• **IVAN ADRIAN MARIN,**
BD.C-TIN.LOGA DIACONOVICI NR.34,
SC.A, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 125388 A0; US 6235868 B1

(54) **INHIBITOR DE COROZIUNE, PROCEDEU DE OBTINERE A
ACESTUIA ȘI PROCEDEU DE ACOPERIRE FOLOSIND
ACEST INHIBITOR**



1 Invenția se referă la un inhibitor de coroziune, la un procedeu de obținere a acestuia
și la un procedeu de acoperire cu ajutorul acestui inhibitor, utilizat pentru protecția
3 anticorrosivă a suprafețelor metalice.

Coroziunea este un proces de distrugere a materialelor metalice, sub acțiunea
5 chimică sau electrochimică a mediului înconjurător sau a substanțelor cu care acestea vin
în contact. Coroziunea se datorează tendinței metalelor de a ajunge la starea de oxidare cea
7 mai stabilă, se arată de L. Liu, K. Levon, în *Undoped polyaniline/Surfactant Complex for
corrosion prevention*, NASA CR, 1999.

9 Se cunosc următoarele tipuri de inhibitori: cromați, fosfați, benzoat de sodiu, azotiți,
perosmiați, molibdați, mercaptani, morfolină și octadecilamină, metafosfați de Ca și Na,
11 anilină, etilamină, dietilamină, baze cuaternare de amoniu și derivații β -naftilamină, piridină,
quinolină, naftochinolină, acridină, reziduuri de uleiuri sulfonate, azotit de diciohexil amoniu,
13 carbonat de metilciclohexilamoniu, linoleat de cobalt, rezorcină.

Coroziunea este definită ca fiind efectul unor reacții chimice nedorite la suprafața
15 fierului și a oțelului, care cauzează deteriorarea suprafeței și a proprietăților structurale ale
fierului. În brevetul **US 5972518**, se arată că o mare parte din producția de fier este folosită
17 pentru înlocuirea structurilor existente deteriorate.

Noțiunea de rezistență la coroziune se exprimă adesea prin termeni echivalenți:
19 stabilitate chimică, rezistență anticorrosivă, pasivitatea metalului (atunci când starea metalului
în mediul dat nu se schimbă o perioadă îndelungată de timp).

21 Coroziunea substraturilor din oțel sau fier poate fi încetinită prin acoperirea metalului
cu diferite straturi protectoare.

23 Există numeroase tipuri de straturi sau filme anticorrosive. Porfirinele și
nanocompozitele multifuncționale sunt doar câteva exemple de astfel de straturi protectoare.
25 Din *Nanomaterials for corrosion control*, *Current Science*, vol. 92, nr. 1, 10, 2007, V. S. Saji,
J. Thomas, și *Corrosion Inhibitors. Principles and Applications*, John Wiley & Sons Ed.,
27 1998, pp. 599-603 Sastri V. S., este cunoscut faptul că porfirinele sunt substanțe cu o
capacitate mare de a forma complecși metalici extrem de stabili, cu un potențial ridicat.
29 Interacțiunea dintre H_2TPP cu interfața de metal acoperită cu oxizi și moleculele de apă este
favorizată de prezența celor patru grupări hidroxil în pozițiile para ale substituenților mezo
31 fenil. De asemenea, cererea de brevet a **2009 00824** prezintă un sistem de protecție format
din două straturi depuse succesiv: un strat de porfirină dizolvată în benzonitril și un strat de
33 email alchidic în care s-a adăugat alumina calcinată, aplicate pe o suprafață metalică
pretrată mecanic. Brevetul **US 6235868 B1** descrie sisteme de rășini pe bază de porfirină
35 și metode pentru fabricarea acestora, destinate acoperirilor anticorrosive pentru metale, în
industria automobilelor, în marină, ca acoperiri protectoare pe diferite substraturi. Acestea
37 pot fi folosite singure, drept compoziții de acoperire sau ca parte dintr-un sistem de
acoperire.

39 Încorporarea unor particule organice sau anorganice, în straturile protectoare,
îmbunătățește proprietățile fizico-chimice ale acestora.

41 Acele soluții prezintă însă unele dezavantaje, cum ar fi aderență scăzută la
suprafața metalică și cost ridicat.

43 Inhibitorul conform invenției elimină dezavantajele de mai sus, prin aceea că este
constituit, în procente masice, din 0,2...2% 5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H-porfirină,
45 20...25% fosfogips și restul până la 100% un aditiv anticorrosiv de tip email alchidic, produsul
rezultat având o densitate de 2,96 g/cm³, un punct de topire de 1460°C, o suprafață specifică
47 de 200...600 m²/kg și o dimensiune a particulelor de 200 μ m.

RO 126667 B1

Procedeul de obținere a inhibitorului de coroziune, conform invenției, constă în amestecarea a 0,2...2% în greutate 5, 10, 15, 20-tetrakis-4-fenil-21H, 23H-porfirină cu 20...25% în greutate fosfogips și restul până la 100% aditiv anticorosiv de tip email alchidic, amestecul obținut menținându-se timp de 1 h la temperatura de 105°C.

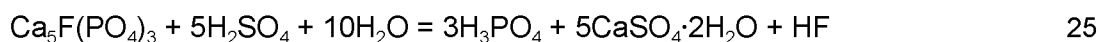
Procedeul de acoperire a unui electrod, pentru realizarea unei protecții anticorosive cu inhibitorul de coroziune, conform invenției, constă în aceea că, după tratarea mecanică a unui electrod din oțel-carbon, acesta se imersează timp de 30 min într-o soluție de 5, 10, 15, 20-tetrakis-4-fenil-21H, 23H-porfirină la temperatura camerei, se usucă la 25°C, timp de 24 h, după care se aplică, prin pensulare, aditiv anticorosiv de tip email alchidic, în care s-a adăugat 20...25% inhibitor de coroziune, conform invenției. Acoperirea rezultată prezintă o aderență mai mare la suprafețele metalice și o capacitate de protecție anticorosivă superioară atât pe oțel, cât și pe oțel-carbon (Fe-C), la testul într-o incintă de ceață salină, timp de 150...170 h, la o temperatură de 25...40°C.

Prin aplicarea invenției, se obține o durabilitate mai mare în timp a produselor, simplitate și fiabilitate la obținerea acestui sistem, putere mare de acoperire, aplicare ușoară și timp de uscare redus.

Sistemul complex - inhibitor de coroziune pe bază de material granular de umplutură este utilizat pentru electrozi din oțel-carbon (Fe-C) cu suprafața activă de 0,13 cm².

Porfiringa utilizată pentru obținerea inhibitorului de coroziune are o densitate de 1,27 g/cm³, fiind insolubilă în apă.

Materialul granular de umplutură este fosfogipsul, provenind din zona Turnu Măgurele, un produs rezidual rezultat din procesul de obținere al acidului fosforic din apatită și fosforit prin extracție cu acid sulfuric.



Compoziția acestuia este oxid de calciu 32,68%, trioxid de sulf 44,75%, dioxid de siliciu 0,72%, pentaoxid de fosfor 1,16%, apă 18,98%.

Emailul alchidic utilizat este tip "lovitură de ciocan", având caracteristicile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1

Caracteristici ale emailului alchidic

Email cu efect "lovitura de ciocan"		
Aspect	lichid omogen, vâscos	35
Densitate 23°C	0,94 ± 0,05 g/ml	
Timp de curgere		37
- cupa ISO d = 6 mm, 23°C, diluat 15% cu diluant D 810	55 - 70 s	
- cupa STAS d = 8 mm, 20°C	25 - 40 s	39
Substanțe nevolatile, 0,2...0,3 g, 105°C, 10 min	minimum 50 %	
Caracteristicile peliculei		41
Aspect	de metal ornamental, imitând lovitură de ciocan	43

Tabelul 1 (continuare)

Email cu efect "lovitura de ciocan"	
Luciu 60°, minimum	82%
Timp de uscare la $23 \pm 2^\circ\text{C}$, $50 \pm 5\%$ umiditate relativă: - Timp de uscare la atingere - (Tip B) - Timp de uscare în adâncime - (Tip D).	2 h 5 h
Rezistența la lichide: apă, detergent pH = 7, HCl 3%, alcool etilic 25%, ulei mineral	bună, fără modificări după 24 h
Elasticitate, minimum	6 mm

- Fig 1 prezintă schematic un electrod acoperit cu inhibitorul de coroziune pe bază de material granular de umplutură.

Se dă, în continuare, un exemplu nelimitativ de realizare a invenției.

Exemplu. Într-o incintă, se amestecă 0,5 g porfirină H_2TPP cu 22 g fosfogips și se adaugă un aditiv anticorrosiv de tip email alchidic în cantitate de 77,5 g. Amestecul obținut se menține timp de 1 h la temperatura de 105°C , rezultând un produs folosit pentru testarea rezistenței la coroziune a diferitelor suprafețe metalice, expuse în medii saline, având caracteristicile prezentate în tabelul 1.

Tabelul 2

Culoare	Alb, cu impurități, pot fi: galben, roz, maroniu, roșiatic, cenușiu
Greutate specifică	$2,31 \dots 2,33 \text{ N/m}^3$
Refringență	$\delta = 0,010$
pH	2,5
Suprafața specifică	$200 \dots 600 \text{ m}^2/\text{kg}$
Particule de cristale	200 μm
Densitate	$2,96 \text{ g/cm}^3$
Punct de topire	1460°C

Procedeul pentru obținerea stratului protector este următorul: electrozii din oțel-carbon se supun tratării mecanice; se imersează într-un interval de timp de 30 min într-o soluție de H_2TPP - 5, 10, 15, 20-tetrakis-4-fenil-21H, 23H-porfirină; după uscare, electrozii au fost acoperiți cu aditiv anticorrosiv, de tip email alchidic, în care s-a adăugat inhibitor de coroziune.

Stratul protector al probelor a fost testat într-o incintă de ceață salină. Ca și metoda pentru ceață salină, s-a folosit cea cu sare neutră (ASTM B 117). În incinta de ceață salină, s-a introdus o soluție de 5% NaCl, conținând nu mai mult de 200 ppm solide totale și având un pH de 6,5...7,2. Zona de expunere din camera de ceață salină trebuie menținută la o temperatură de ($35 \dots 1,1 \dots 1,7^\circ\text{C}$); ceața trebuie să aibă o viteză de 1,0 până la 2,0 ml/h pe 80 cm^2 pe suprafața orizontală de colectare. Probele compuse din Fe-C sunt imersate, un interval de timp de 30 min, într-o soluție de porfirină H_2TPP (5, 10, 15, 20-tetrakis-4-fenil-21H, 23H), la temperatura camerei; apoi se usucă la 25°C , timp de 24 h, în continuare, electrozii se acoperă cu aditiv anticorrosiv, de tip email alchidic, prin pensulare, în care se adaugă 20...25% inhibitor de coroziune.

RO 126667 B1

Eficiența acestui sistem a fost studiată în incinta de ceață salină, în diferite condiții de expunere, iar rezistența la coroziune s-a studiat prin voltametrie ciclică, în soluție de electrolit de 20% Na₂SO₄. Pentru realizarea studiilor, s-a folosit celula de electroliză BEC/EDI X51V001, confecționată din sticlă, cu manta de răcire/încălzire, echipată cu trei electrozi:

- electrod de lucru - oțel (OL 37), cu suprafața de 0,13 cm²;
- contraelectrod - electrod de platină cu suprafața de 0,31 cm²;
- electrod de referință - electrodul saturat de calomel, ESC.

Potențialul de lucru a fost cuprins în intervalul -1000...2500 mV.

Rezultatele testului prin voltametrie ciclică sunt prezentate în tabelele 3 și 4.

Tabelul 3

Rezultate obținute din voltamogramele ciclice

Parametrii	Electrozii	
	Netratat	Tratat cu H ₂ TPP
i^-_{pic} [mA/cm ²]	180	160
e^-_{pic} [mV]	1300	200
i^-_{pic} [mA/cm ²]	20	-
e^-_{pic} [mV]	-100	-
e_{O_2} [mV]	1500	1500
e_{pas} [mV]	1750	210
i_{pas} [mA/cm ²]	60	0

Tabelul 4

Rezultate obținute din curbele Tafel

Parametrii	Electrozii	
	Netratat	Tratat cu H ₂ TPP
i_{cor} [mA/cm ²]	509	1522
v_{cor} [m/an]	5966	1785
R _p	12286	-4069
C	9986	9964

Se remarcă o scădere semnificativă a vitezei de coroziune, în cazul electrodului menținut în soluție H₂TPP, datorită formării unui strat pasiv de protecție anticorrosivă, determinând o mai bună aderență a inhibitorului de coroziune, la aplicarea acestuia pe suprafața electrodului.

Eficiența inhibitorului a fost testată, de asemenea, în incinta de ceață salină. Condițiile din incinta cu ceață salină pentru testare sunt prezentate în tabelul 5.

Tabelul 5

Condițiile din incinta salină în care are loc testarea acoperirii cu inhibitorul de coroziune

Tipul de soluție salină folosită	NaCl și apă distilată
Valoarea pH-ului	6,5...7,5
Concentrația soluției	5%
Presiunea de pulverizare	60...150 kPa
Cantitatea de soluție salină pulverizată	1...2 ml/h pe 80 cm ² pe suprafață
Temperatura	25...40°C
Poziționarea probei	15° pe verticală
Durata testării	150...170 h

Rezultatele testului sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6

Eficiența inhibitorului de coroziune

	Procedura de protecție	Evoluția coroziunii
A	Electrod netratat	
1	Acoperire cu aditiv anticorosiv	Primul semn: după 23 h; la final: s-a corodat pe toată suprafața și mai intens la vârfuri
2	Acoperire cu aditiv anticorosiv și material granular	Primul semn: după 77 h; la final: s-a corodat pe toată suprafața în puncte sub vopsea și în vârfuri coroziune exogenă
3	Acoperire cu inhibitor de coroziune	Primul semn: apare la finalul ciclurilor, sub formă de pete mici, sub stratul de vopsea
B	Electrod imersat în porfirină	
1	Acoperire cu aditiv anticorosiv	Primul semn: după 40 h; coroziune sub formă de pete slabe pe suprafață și mai intense la vârfuri
2	Acoperire cu aditiv anticorosiv și material granular	Primul semn: după 150 h; la final: coroziune în pete mici sub stratul de vopsea
3	Acoperire cu inhibitor de coroziune	La finalul ciclurilor, nu s-a corodat

Produsul se utilizează pentru îmbunătățirea rezistenței la coroziune a diferitelor suprafețe metalice expuse în medii saline.

RO 126667 B1

Revendicări

- | | |
|---|----|
| | 1 |
| 1. Inhibitor de coroziune pe bază de porfirină și material granular de umplură, caracterizat prin aceea că este constituit, în procente de greutate, din: 0,2...2% porfirină | 3 |
| 5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H-porfirină, 20...25% fosfogips și până la 100% aditiv | 5 |
| anticorosiv de tip email alchidic, produsul rezultat având o densitate de 2,96 g/cm ³ , un punct | |
| de topire de 1460°C, o suprafață specifică de 200...600 m ² /kg și o dimensiune a particulelor | 7 |
| de 200 μm. | |
| 2. Procedeu de obținere a inhibitorului de coroziune, definit la revendicarea 1, | 9 |
| caracterizat prin aceea că se amestecă 0,2...2% 5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H- | |
| porfirină cu 20...25% fosfogips și până la 100% aditiv anticorosiv de tip email alchidic, | 11 |
| amestecul obținut fiind menținut timp de 1 h la temperatura de 105°C. | |
| 3. Procedeu de acoperire a unui electrod cu inhibitorul de coroziune definit în | 13 |
| revendicarea 1, caracterizat prin aceea că un electrod din oțel-carbon, supus tratării | |
| mecanice, se imersează timp de 30 min într-o soluție de 5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H- | 15 |
| porfirină, la temperatura camerei, se usucă la 25°C timp de 24 h, după care electrodul se | |
| acoperă prin pensulare cu un aditiv anticorosiv de tip email alchidic, în care se adaugă | 17 |
| 20...25% inhibitor de coroziune. | |

