



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2009 00824**

(22) Data de depozit: **15.10.2009**

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

(41) Data publicării cererii:  
**30.04.2010** BOPI nr. **4/2010**

(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;**

• **IVAN ADRIAN MARIN,  
BD.C-TIN.LOGA DIACONOVICI NR.34,  
SC.A, AP.8, TIMIȘOARA, TM, 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**JP 61149488 (A); US 6235868 B1; FENG  
Y.Y., Ș.A., "INHIBITION OF IRON  
CORROSION BY 5,10,15,20-  
TETRAPHENYLPORPHYRIN AND  
5,10,15,20-TETRA-(4-CHLOROPHENYL)PO  
RPHYRIN ADLAYERS IN 0.5 M H2SO4  
SOLUTIONS", JOURNAL OF  
ELECTROANALYTICAL CHEMISTRY,  
VOL.602, NO.1, PP.115-122, 2007;  
RO 122325 B1**

(54) **SISTEM DE PROTECȚIE ANTICOROSIVĂ**



# RO 125388 B1

1           Invenția se referă la un sistem de protecție anticorrosivă, pe bază de porfirină și  
alumină, și la un procedeu de obținere a acestuia.

3           Coroziunea oțelului reprezintă o problemă esențială, deoarece se produc pierderi  
anuale de peste 100 de miliarde de dolari. De aceea, se încearcă găsirea unor soluții prin  
5 care se poate elimina sau măcar diminua procesul de coroziune a fierului sau oțelului.

7           Există diverse metode pentru combaterea coroziunii: cromarea suprafeței metalice,  
folosirea inhibitorilor sau a unor straturi de sacrificiu din zinc. În practică, aproape toate  
aceste metode de protecție anticorrosivă acționează printr-una dintre următoarele metode:

- 9           - protecție catodică: sarcina ( $e^-$ ) este donată oțelului de către materialul de sacrificiu;
- protecția anodică: sarcina este extrasă din oțel;
- 11          - sigilarea suprafeței oțelului cu ajutorul unui oxid metalic.

13          În prezent, majoritatea cercetărilor în domeniu sunt orientate asupra dezvoltării unor  
noi metode, mai eficiente și ecologice decât procedeele tradiționale de combatere a  
coroziunii.

15          Coroziunea poate fi inhibată prin aplicarea, pe substraturile de fier și oțel, a unor filme  
sau straturi protectoare, se arată de V. S. Saji, J. Thomas în *Nanomaterials for corrosion*  
17 *control, Current Science*, vol. 92, nr. 1, 10, 2007,.

19          În general, straturile protectoare anticorrosive trebuie să îndeplinească următoarele  
condiții:

21          - să prevină contactul dintre suprafața metalului și agenții corosivi (aer, apă, dioxid  
de carbon);

23          - să inhibe oxidarea suprafeței metalice, după cum se precizează de H. Wang, L. Niu,  
Q.H. Li, S.X. Wu, F.H. Wei în *An electrochemical study on the corrosion inhibition of stainless*  
*steel by polyaniline film, Chinese Chemical Letters*, vol. 15, nr. 4, pp. 486-488, 2004.

25          Problemele legate de protecția mediului, restricțiile legate de utilizarea metalelor  
grele și straturile crom au determinat o creștere a interesului față de asigurarea protecției  
27 anticorrosive, cu ajutorul unor compuși organici (polimeri conductori).

29          Coroziunea substraturilor din oțel sau fier poate fi încetinită prin acoperirea metalului  
cu diferite straturi protectoare. Porfirinele și nanocompozitele multifuncționale sunt doar  
câteva exemple de astfel de straturi protectoare. Încorporarea unor particule organice sau  
31 anorganice în straturile protectoare îmbunătățește proprietățile fizico-chimice ale acestora.

33          Literatura de specialitate, Feng. ZZ, ș.a. *Inhibition of iron corrosion by 5,10,15,20-*  
*tetrafenilporfirin și 5,10,15,20-tetra-(4-clorfenil)porfirin adlayers in 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions,*  
*Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 602, no. 1, pp. 115-122, 2007, prezintă un studiu  
35 asupra caracteristicilor unor acoperiri pe bază de porfirină care au fost testate pe un electrod  
de fier cufundat în soluție 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; rezultatele testelor au arătat că protecțiile realizate  
37 cu compuși de porfirină au fost eficiente, indicând faptul că aceștia sunt buni inhibitori ai  
coroziunii fierului în medii acide. De asemenea, brevetul **JP 61149488** descrie un inhibitor  
39 de coroziune pentru metale, care constă din acoperirea suprafeței unui metal precum zinc,  
staniu, aluminiu sau plumb cu  $10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup> inhibitor de coroziune preparat prin dizolvarea a  
41  $10^{-3}$  mol- $10^{-1}$  mol/l a cel puțin unui compus selectat dintre porfine, porfirine, biliverdine și  
bilirubine, într-un solvent organic precum THF, benzen, toluen sau acetonă, rezultând o  
43 protecție eficientă pentru metal în mediu alcalin. Brevetul **US 6235868 B1** descrie sisteme  
de rășini pe bază de porfirină și metode pentru fabricarea acestora, destinate acoperirilor  
45 anticorrosive pentru metale în industria automobilelor, în marină, ca acoperiri protectoare pe  
diferite substraturi. Acestea pot fi folosite singure, drept compoziții de acoperire sau ca parte  
47 dintr-un sistem de acoperire. În brevetul **RO 122325 B1**, este descris un electrod cu strat  
compozit hibrid, constituit dintr-un suport metalic acoperit cu un prim strat de alumină  
49 nanostructurată, urmat de un strat de zinc-tetrafenilporfirină în benzen, după care a fost  
atașat unui contraelectrod transparent de aur.

# RO 125388 B1

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în asigurarea unor protecții anticorrosive cu proprietăți îmbunătățite sau cel puțin similare celor cunoscute, dar prin aplicarea cărora să fie eliminate problemele legate de protecția mediului, care apar la utilizarea metalelor grele sau a straturilor de crom.	1 3
Sistemul de protecție anticorrosivă pe bază de porfirină și alumină, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că este constituit dintr-un prim strat de (5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H)porfirină, dizolvată în proporție de 0,1...1% în benzonitril, și un al doilea strat de email alchidic, în care s-a adăugat alumină calcinată cu granulație 0,1...0,3 mm, în proporție de 0,5...2%, procentele fiind exprimate în greutate.	5 7 9
Procedeul de obținere a sistemului de protecție conform invenției constă în aceea că, pe suprafața metalică, pretratată mecanic, se aplică un strat de soluție de (5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H)porfirină în benzonitril, după uscarea căruia se aplică un strat de email alchidic în care s-a adăugat alumina calcinată.	11 13
Prin aplicarea invenției, se obțin următoarele avantaje:	
- aderență ridicată a sistemului complex de protecție anticorrosivă la suprafața metalică;	15
- creșterea rezistenței suprafeței metalice studiate la acțiunea agenților corosivi;	17
- scăderea vitezei de coroziune comparativ cu suprafața metalică neprotejată;	
- metodă eficientă și ecologică de inhibare a coroziunii suprafețelor metalice;	19
- procedeu de obținere simplu și fiabil.	
Figura este o prezentare schematică a unui electrod acoperit cu sistemul complex de protecție anticorrosivă.	21
Se prezintă un exemplu nelimitativ de realizare a invenției.	23
<b>Exemplu.</b> Electrocul de oțel-carbon (Fe-C) <b>1</b> se acoperă cu un prim strat protector de porfirină <b>2</b> și apoi cu un al doilea strat anticorrosiv de vopsea email sau email alchidic în care s-a adăugat alumina calcinată <b>3</b> .	25
Sistemul complex de protecție anticorrosivă a fost utilizat pentru electrozi din oțel-carbon (Fe-C) cu suprafața activă de 0,13 cm <sup>2</sup> .	27
S-a utilizat porfirină având o densitate de 1,27 g/cm <sup>3</sup> . Alumina calcinată are în compoziție 99,2% oxid de aluminiu, 0,06% dioxid de siliciu, 0,04%oxid feric, 0,4% oxid de sodiu, 0,05% oxid de calciu. Emailul alchidic utilizat a fost un email tip "lovitură de ciocan" cu un timp de curgere 55...70 s, cupa ISO d = 6 mm, 23°C, diluat 15% cu diluant D 810 și un conținut de substanțe volatile, determinat la 105°C, de minimum 50%.	29 31 33
Procedeul decurge prin următoarele etape: 1. electrozii de oțel-carbon se tratează mecanic: șlefuire, spălare cu apă distilată și uscare; 2. se imersează, timp de 5...60 min, într-o soluție de 0,1...0,5 g H <sub>2</sub> TPP porfirin (5, 10, 15, 20-tetrakis-4-fenil-21H, 23H) în benzonitril; 3. după uscare, electrozii sunt acoperiți cu vopsea email sau email alchidic în care s-a adăugat o cantitate de 0,9...1,8 g alumină calcinată cu granulația de 0,1...1,3 mm.	35 37
Eficiența sistemului complex de protecție anticorrosivă a fost studiată în incintă de ceață salină, în diferite condiții de expunere, iar rezistența la coroziune s-a studiat prin voltametrie ciclică, în soluție de electrolit de 20% Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . S-a folosit un contraelectrod de Pt cu suprafața activă de 0,31 cm <sup>2</sup> , iar electrodul de referință a fost electrodul de calomel. Potențialul de lucru a fost cuprins în intervalul -1,000...2,500 mV.	39 41 43

# RO 125388 B1

Tabelul 1

Rezultate obținute din voltamogramele ciclice

Parametrii	Electrozi	
	Netratat	Tratat cu H <sub>2</sub> TPP
$i_{\rightarrow pic}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	290	280
$e_{\rightarrow pic}$ [mV]	900	1300
$i_{\leftarrow pic}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	-	85
$e_{\leftarrow pic}$ [mV]	-	50
$e_{O_2}$ [mV]	1500	1500
$e_{pas}$ [mV]	1350	1600
$i_{pas}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	25	50

Tabelul 2

Rezultate obținute din curbele Tafel

Parametrii	Electrozi	
	Netratat	Tratat cu H <sub>2</sub> TPP
$i_{cor}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	7666	718
$v_{cor}$ [mm/an]	899	842
Rp	5091	4767
C	9962	1000

Din studiile electrochimice, se observă eficiența primului strat protector, obținut prin imersarea electrodului, care în prealabil a fost pregătit (șlefuire, spălare cu apă distilată și uscare), într-o soluție de porfirină în benzonitril. Acest strat protector anticorrosiv previne contactul dintre suprafața metalului și agenții corosivi și inhibă oxidarea suprafeței metalice.

Eficiența sistemului complex de protecție anticorrosivă rezultă din comparația dintre electrodul netratat și cel tratat cu porfirina studiată în incintă de ceață salină.

Tabelul 3

Condițiile din incinta salină în care are loc testarea sistemului complex de protecție anticorrosivă

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 <sup>2</sup> pe suprafață
Temperatura	25- 40°C
Poziționarea probei	15° pe verticală
Durata testării	168 ore

*Eficiența sistemului complex de protecție anticorrosivă*

	Procedura de protecție	Evoluția coroziunii	
A	Electrod netratat		3
1	Acoperire cu aditiv anticorrosiv	Primul semn: după 23 h; la final: s-a corodat pe toată suprafața și mai intens la vârfuri	5
2	Acoperire cu aditiv anticorrosiv și material granular	Primul semn: apare după 100 h, sub formă de puncte	7
B	Electrod imersat în porfirină		9
1	Acoperire cu aditiv anticorrosiv	Primul semn: după 77 h; la final: coroziune în pete mici sub stratul de vopsea	
2	Acoperire cu aditiv anticorrosiv și material granular	La finalul ciclurilor: nu s-a corodat	11

# RO 125388 B1

## Revendicări

1

3

5

7

1. Sistem de protecție anticorosivă, pe bază de porfirină și alumină, **caracterizat prin aceea că** este constituit dintr-un prim strat de (5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H)porfirină dizolvată în proporție de 0,1...1% în benzonitril și un al doilea strat de email alchidic în care s-a adăugat alumină calcinată cu granulație 0,1...0,3 mm, în proporție de 0,5...2%, procentele fiind exprimate în greutate.

9

11

2. Procedeu de obținere a unui sistem de protecție, definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, pe suprafața metalică, pretratată mecanic, se aplică un strat de soluție de (5,10,15,20-tetrakis-4-fenil-21H,23H)porfirină în benzonitril, după uscarea căruia, se aplică un strat de email alchidic în care s-a adăugat alumina calcinată.

(51) Int.Cl.

**C09D 5/08** (2006.01),

**C07D 487/22** (2006.01)

