



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2014 00280

(22) Data de depozit: 09/04/2014

(41) Data publicării cererii:  
27/11/2015 BOPI nr. 11/2015

(71) Solicitant:

- INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCENM TIMIȘOARA, STR.DR.AUREL PĂUNESCU PODEANU NR.144, TIMIȘOARA, TM, RO;
- INSTITUTUL DE CHIMIE TIMIȘOARA AL ACADEMIEI ROMÂNE, STR.MIHAI VITEAZUL NR.24, TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:

- BIRDEANU MIHAELA IONELA, STR. LUDWING VON YBL NR.6, AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO;
- FAGADAR-COSMA EUGENIA-LENUȚA, STR. DROPIEI NR. 1, AP. 8, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ȚĂRANU IOAN, STR. PAVEL ROTARIU NR.7, SC.D, ET.1, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO;
- POPA IULIANA, STR. MARTIR CRISTINA LUNGU NR. 6, AP. 6, ET. 1, TIMIȘOARA, TM, RO;
- ȚĂRANU BOGDAN OVIDIU, STR.PAVEL ROTARIU NR.7, SC.D, ET.1, AP.8, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) PROCEDEU DE INHIBARE A COROZIUNII OȚELURILOR FOLOSIND  $Zn_3Ta_2O_8$  - NANOMATERIAL SPINELIC CU EFECT LUMINOFER

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de protecție împotriva coroziunii oțelului. Procedeu conform invenției constă în aplicarea, pe suprafața oțelului, a unui strat de  $Zn_3Ta_2O_8$  din soluție acidă apoasă, la o temperatură de

10...60°C, un timp de contact între soluție și suprafață de 1...60 min.

Revendicări: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



09.04.2014

15

## Procedeu de inhibare a coroziunii oțelurilor folosind $Zn_3Ta_2O_8$ - nanomaterial spinelic cu efect luminofor.

Invenția se referă la un procedeu de inhibare a coroziunii prin aplicarea pe suprafața oțelului a unui film protector de nanomaterial spinelic cu efect luminofor având compoziția  $Zn_3Ta_2O_8$ .

Se cunoaște nanomaterialul spinelic cu structura  $Zn_3Ta_2O_8$ , care a fost obținut prin mai multe metode, dintre care amintim: metoda hidrotermală [M. Birdeanu, A.-V. Birdeanu, A.S. Gruia, E. Fagadar-Cosma, C.N. Avram, J. All&Comp. 2013, 573, 53], depunere de filme subțiri prin pulverizare catodică [R.D. Rack, M. D. Potter, J. Vac. Sci. Technol. 1999, A 17(5), 2805], [R.D. Rack, M. D. Potter, A. Woodard, S. Kurinec, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. . 1999, 560, 75], depunere de filme subțiri prin bombardare cu electroni [ C.A. Kondoleon. J.Vac. Sci. Technol, 2000, A18 (6), 2699].

Nanomaterialele de tip spinel de tipul pseudo-oxizilor  $Zn_3Ta_2O_8$  sunt utilizate în domeniul optoelectronicii, în special la realizarea dispozitivelor catodo-luminiscente cu emisie în câmp electric (FED) [L. Tannas, Jr., Flat Panel Displays asnd CRT's. Van Nastrand Reinhold, New York, 1985], a dispozitivelor cu cristale lichide (LCD) [R.J. Langley, I.Puchades, S.K. Kurinec, M.D. Potter, Proc. Symp., Rochester, NY 1997, 161], a celor fluorescente în vid (VFD) [P.H.Holloway, T.A. Trottier, B.Abrams, C.Kondoleon. et.al. J. Vac. Sci. Thechnol. B17, 758, 1999] sau a celor electrolumioniscente, ca materiale optice active (LASER), etc.

Prezenta invenție folosește **pentru prima data**  $Zn_3Ta_2O_8$  - un nanomaterial spinelic cu efect luminofor - ca inhibitor de coroziune pentru oțelurile carbon. Limitarea pierderilor de oțel din componența utilajelor, construcțiilor, navelor, etc., prin reducerea efectului coroziunii este de importanță incontestabilă atât din punct de vedere economic cât și pentru protecția mediului.

Câteva exemple de substanțe anorganice folosite pentru obținerea de filme cu efect de protecție anticorozivă a oțelului sunt – acid fosforic, fosfați de zinc și fier, spinel complecși  $(Mg,Mn,Fe)(Fe,Al)_2O_4$  [ Zhang, Y., Han, B., Qiu, W., He, H., Gong, L., Yan, W., Li, N., Naihuo Cailiao/Refractories 47, 2, April 2013, 92],  $LiMn_2O_4$  acoperit cu  $[Li,La]TiO_3$  [Kwang Hee Jung, Ho-Gi Kim, Yong Joon Park. Journal of Alloys and Compounds 509 .2011. 4426]. Aceste procedee au o serie de dezavantaje ca: procedeu de aplicare complex, uneori este

necesară utilizarea de temperaturi ridicate, eficiența destul de redusă a inhibării coroziunii, necesitatea de a completa imediat filmul anorganic cu unul organic (grund, vopsea, lac), controlul calității și compactității filmului protector este dificil de realizat și există riscul să apară zone neacoperite corespunzător – deci practic neprotejate și care pot deveni acceleratori de coroziune.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a reduce cu peste 50% viteza de coroziune a oțelului prin aplicarea unui film protector de  $Zn_3Ta_2O_8$ .

Folosirea unui film de  $Zn_3Ta_2O_8$  pentru protecția anticorozivă a oțelului, conform invenției, înlătură dezavantajele metodelor cunoscute prin aceea că filmul protector este aplicat la temperatură ambiantă, printr-un procedeu simplu care asigură o acoperire uniformă a suprafeței de protejat și mai ales gradul de acoperire este ușor de controlat. Controlul uniformității acoperirii se face ușor prin utilizarea proprietății de luminofor a  $Zn_3Ta_2O_8$  – emite lumină violetă dacă este iluminat cu lampa UV având lungimea de undă în domeniul 240-320nm

Soluția tehnică pentru realizarea filmului cu efect de inhibitor de coroziune de  $Zn_3Ta_2O_8$  pe oțel constă în dizolvarea  $Zn_3Ta_2O_8$  într-un amestec de HF și  $H_2SO_4$ , diluarea amestecului cu apă distilată, reglarea pH-ului la 1.9 și aplicarea soluției obținute suprafața oțelului.

Utilizarea  $Zn_3Ta_2O_8$  ca material inovativ pentru protecția anticorozivă a oțelului are ca avantaje:

- procedeu simplu de aplicare,
- se lucrează la temperatura ambiantă,
- acoperirea care se obține este uniformă și compactă,
- uniformitatea filmului obținut se poate controla ușor prin iluminare cu lampa UV având lungimea de undă în domeniul 240-320nm,
- viteza de coroziune a oțelului se reduce cu peste 50%.

In continuare se prezintă câteva exemple de realizare a unor filme de protecție anticorozivă eficiente, de  $Zn_3Ta_2O_8$  pe oțel.

**Exemplul 1.** Viteza de coroziune a fost determinată prin tehnici electrochimice: monitorizarea potențialului electrodului în circuit deschis, curbe de polarizare și reprezentarea Tafel. Experimentele electrochimice au fost realizate cu ajutorul unui potențostat VoltaLab 80 (Model PGZ 402) echipat cu softul VoltaMaster 4 v.7.09, care permite prelucrarea

curbelor Tafel și determinarea potențialului de coroziune ( $E_{cor}$ ), a curentului de coroziune ( $i_{cor}$ ) și a vitezei de coroziune ( $v_{cor}$ ), în milimetri pe an. Înainte de utilizare electrozii au fost prelucrați mecanic – șlefuire pe hârtii abrazive cu granulații tot mai fine și lustruire până la obținerea unei suprafețe lucioase, spălați cu apă distilată și la final cu etanol.

Curbele de polarizare s-au înregistrat cu o viteză de scanare de 1 mV/s, în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1M. în intervalul de potențial cuprins între  $-1.3 \div 0.2$  V.

$\text{Zn}_3\text{Ta}_2\text{O}_8$  a fost obținut prin metoda din stare solida, folosind un raport molar de 3:1 între oxidul de zinc ZnO și oxidul de tantal  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ , la  $1200^\circ\text{C}$ . Produsul obținut a fost dizolvat într-un amestec de acizi concentrați HF și  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , în raport 3:1, la  $200^\circ\text{C}$ . Soluția obținută a fost diluată cu apă și i s-a reglat pH-ul la 1.9, folosind NaOH 0,1M. În această soluție au fost imersați electrozii disc de oțel. Timpul de imersare a fost 5 min, la temperatura ambiantă. În aceste condiții viteza de coroziune a oțelului este de  $204.1 \mu\text{m}/\text{an}$ , ceea ce înseamnă o scădere cu 56.48% față de oțelul netratat.

**Exemplul 2.** În aceleași condiții ca la exemplul 1 dar la un timp de imersare de 10 min, la temperatura camerei se determină o viteză de coroziune a oțelului de  $213.2 \mu\text{m}/\text{an}$ , adică o reducere a coroziunii cu 54.55% față de oțelul netratat.

**Exemplul 3.** În aceleași condiții ca la exemplul 1 dar la un timp de imersare de 10 min și la o temperatură de  $40^\circ\text{C}$  se determină o viteză de coroziune a oțelului de  $287.5 \mu\text{m}/\text{an}$ , adică o reducere a coroziunii cu 38.7% față de oțelul netratat.

## REVENDICARE

Procedeu de protecție împotriva coroziunii oțelului, **caracterizat prin aceea că** pe suprafața oțelului se depune un strat de  $Zn_3Ta_2O_8$ . Aplicarea (imersare, pensulare, pulverizare etc.) stratului de  $Zn_3Ta_2O_8$  se poate face din soluție apoasă acidă, având un pH cuprins între 1 și 5. Temperatura la care se poate face aplicarea este cuprinsă între 10 și 60°C, de preferat între 20 și 30°C iar timpul de contact între soluție și oțel este cuprins între 1 și 60 min., de preferat între 5 și 10 min.