



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2014 00280**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/05/2017** BOPI nr. **5/2017**

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

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
ELECTROCHIMIE ȘI MATERIE  
CONDENSATĂ - INCEMC 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**WO 2009073917 A1; JPH 046279 (A)**

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



# RO 130693 B1

1 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  
3  $Zn_3Ta_2O_8$ .

Se cunoaște nanomaterialul spinelic cu structura  $Zn_3Ta_2O_8$ , care a fost obținut prin mai  
5 multe metode, dintre care amintim: metoda hidrotermală [M. Bîrdeanu., A. -V. Bîrdeanu, A. S.  
Gruia, E. Fagadar-Cosma, C. N. Avram, J. All&Comp. 2013, 573, 53], depunere de filme  
7 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. ,  
9 1999, 560, 75], depunere de filme subțiri prin bombardare cu electroni [C. A. Kondoleon, J.  
Vac. Sci. Technol, 2000, A18 (6), 2699].

11 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  
13 electric (FED) [L. Tannas, Jr., Fiat Panel Displays and CRT's, Van Nastrand Reinhold, New  
York, 1985], a dispozitivelor cu cristale lichide (LCD) [R. J. Langley, I. Puchades, S. K.  
15 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.  
17 Technol. B17, 758, 1999] sau a celor electroluminescente, ca materiale optic-active (LASER),  
etc.

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

23 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,  
25 Mn, Fe)(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [Zhang Y., Han B., Qiu, W., He H., Gong L., Yan W., Li N., Naihao  
Cailiao/Refractories 47, 2, April 2013, 92], LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> acoperit cu [Li, La]TiO<sub>3</sub> [Kwang Hee  
27 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 fiind  
29 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),  
31 controlul calității și compactității filmului protector este dificil de realizat și există riscul să apară  
zone neacoperite corespunzător, fiind practic neprotejate, și care pot deveni acceleratori de  
33 coroziune.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a reduce cu peste 50% viteza de  
35 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  
37 invenției, înlătură dezavantajele metodelor cunoscute prin aceea că nanomaterialul spinelic  
 $Zn_3Ta_2O_8$  se dizolvă într-un amestec de acizi concentrați HF și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, în raport 3:1, la o  
39 temperatură de 200°C, soluția astfel obținută se diluează și se aduce la pH 1...5, cu NaOH  
0,1 M, și apoi se depune stratul de  $Zn_3Ta_2O_8$  prin aplicarea soluției acide obținute la o  
41 temperatură cuprinsă între 10...60 °C, preferabil între 20...30 °C, cu un timp de contact dintre  
soluție și oțel de 1...60 min, preferabil între 5...10 min.

43 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<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, diluarea amestecului cu  
45 apă distilată, reglarea pH-ului la 1,9, și aplicarea soluției obținute pe suprafața oțelului.

# RO 130693 B1

Utilizarea $Zn_3Ta_2O_8$ ca material inovativ pentru protecția anticorozivă a oțelului are ca avantaje:	1
- este un procedeu simplu de aplicare;	3
- se lucrează la temperatură ambiantă;	
- acoperirea care se obține este uniformă și compactă;	5
- uniformitatea filmului obținut se poate controla ușor prin iluminare cu lampa UV având lungimea de undă în domeniul 240...320 nm;	7
- viteza de coroziune a oțelului se reduce cu peste 50%.	
În continuare, se prezintă câteva exemple de realizare a unor filme de protecție anticorozivă eficiente de $Zn_3Ta_2O_8$ pe oțel.	9
<b>Exemplul 1</b>	11
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 potențiostat 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 mm 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.	13 15 17 19
Curbele de polarizare s-au înregistrat cu o viteză de scanare de 1 mV/s, în soluție de $Na_2SO_4$ 0,1M, în intervalul de potențial cuprins între 1,3...0,2 V.	21
$Zn_3Ta_2O_8$ a fost obținut prin metoda din stare solidă, folosind un raport molar de 3:1 între oxidul de zinc ZnO și oxidul de tantal $Ta_2O_5$ , la 1200°C. Produsul obținut a fost dizolvat într-un amestec de acizi concentrați HF și $H_2SO_4$ , în raport 3:1, la 200°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 $\mu m/an$ , ceea ce înseamnă o scădere cu 56,48% față de oțelul netratat.	23 25 27
<b>Exemplul 2</b>	29
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 $\mu m/an$ , adică o reducere a coroziunii cu 54,55% față de oțelul netratat.	31
<b>Exemplul 3</b>	33
În aceleași condiții ca la exemplul 1, dar la un timp de imersare de 10 min și la o temperatură de 40°C, se determină o viteză de coroziune a oțelului de 287,5 $\mu m/an$ , adică o reducere a coroziunii cu 38,7% față de oțelul netratat.	35

# RO 130693 B1

1

## Revendicare

3

Procedeu de inhibare a coroziunii oțelurilor, prin aplicarea pe suprafața acestora a unui film protector de nanomaterial spinelic  $Zn_3Ta_2O_8$ , **caracterizat prin aceea că** nanomaterialul spinelic  $Zn_3Ta_2O_8$  se dizolvă într-un amestec de acizi concentrați HF și  $H_2SO_4$ , în raport 3:1, la o temperatură de 200°C, soluția astfel obținută se diluează și se aduce la pH 1...5 cu NaOH 0,1 M, și apoi se depune stratul de  $Zn_3Ta_2O_8$ , prin aplicarea soluției acide obținute pe suprafața piesei din oțel, la o temperatură cuprinsă între 10...60 °C, preferabil între 20...30 °C, cu un timp de contact dintre soluție și oțel de 1...60 min, preferabil între 5...10 min.

5

7

9



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 245/2017