



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00342

(22) Data de depozit: 16/05/2016

(41) Data publicării cererii:  
29/11/2017 BOPI nr. 11/2017

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE  
ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCEMC  
TIMIȘOARA,  
STR. DR.PĂUNESCU-PODEANU NR.144,  
TIMIȘOARA, TM, RO

(72) Inventatori:  
• BÎRDEANU MIHAELA IONELA,  
STR. LUDWIG VON YBI NR. 6, BL. A8,  
AP. 9, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU CU CONSUM REDUS DE ENERGIE  
PENTRU OBTINEREA OXIDULUI PSEUDO-BINAR  $MgNb_2O_6$   
FOLOSIND METODA HIDROTEMALĂ LA 250°C  
PENTRU INHIBAREA COROZIUNII OȚELURILOR**

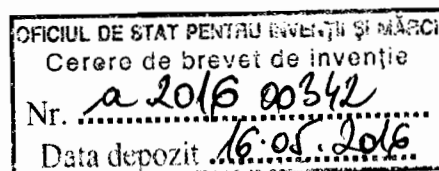
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu pentru protecția anticorozivă a oțelurilor. Procedeu conform invenției constă în sinteza unui nanomaterial ceramic de tip  $MgNb_2O_6$  prin metoda hidrotermală, la temperatura de 250°C, timp de 12 h, din precursori acetat de magneziu și pentaoxid de sodiu de puritate 99% în raport 1:1, la pH 13, care, în continuare, se depune prin metoda drop casting din soluție acidă pe suprafața unui electrod de

oțel, la temperatura camerei, timp de contact dintre soluție și oțel de 1 min, rezultând o acoperire uniformă și cu grad ridicat de acoperire, cu un grad de eficiență a inhibării coroziunii oțelului de 59,17%.

Revendicări: 1  
Figuri: 2



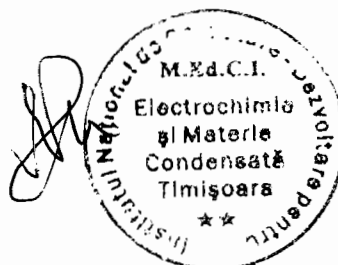


**Procedeu cu consum redus de energie pentru obtinerea oxidului pseudo-binar  $MgNb_2O_6$  folosind metoda hidrotermala la 250 °C pentru inhibarea coroziunii oțelurilor**

Prezenta invenție se refera atat la procedeu de obtinere a nanomaterialului ceramic  $MgNb_2O_6$  - oxid pseudo-binar - prin metoda hidrotermala realizata la temperatura de 250 °C timp de 12 ore, precum si la metoda de inhibare a coroziunii oțelurilor (OL) prin aplicarea pe suprafata acestora a unui film protector de nanomaterial ceramic de tipul  $MgNb_2O_6$ .

Se cunoaște nanomaterialul ceramic cu structura de tip columbit  $MgNb_2O_6$ , care a fost obținut pana acum in diverse centre de cercetare prin mai multe metode, toate fiind aplicate pentru temperaturi mari, dintre care amintim: metoda molten salt [Shanker, V., Ganguli, A. K., Bull. Mater. Sci., 26 (7), 741, 2003], metoda coprecipitarii si calcinarii urmate de un procedeu hidrotermal [Santos, L. P. S., Cavalcante, L. S., Fabbro, M. T., Beltran Mir, H., Cordoncillo, E., Andres, J., Longo, E., Superlattices and Microstructures, 79, 180, 2015], metoda polimerizarii complexe [Camargo, E., R., Longo, E., Leite, E. R., J. of Sol-Gel Sci. Tech., 17, 111, 2000], metoda Pechini [Yerlikaya, C., Ullah, N., Kamali, A. R., Kumar, R. V., J. Therm. Anal. Calorim., DOI 10.1007/s10973-016-5336-7], metoda starii solide [Hsu, C.-S., Huang, C.-L., Tseng, J.-F., Huang, C.-Y., Matter. Res. Bull., 38, 1091, 2003], metoda Czochralski [Zaldo, C., Martin, M. J., Coya, C., Polgar, K., Peter, A., Paitz, J., J. Phys.: Condens. Matter., 7, 2249, 1995], etc.

Oxidul pseudo-binar  $MgNb_2O_6$  prezinta proprietati luminifore [Santos, L.P.S. Cavalcante L.S., Fabbro M.T., Beltrán Mir H., Cordoncillo E., Andrés J., Longo E., Superlattices and Microstructures, DOI 10.1016/j.spmi.2014.12.007], optice [Zaldo, C., Martin, M. J., Coya, C., Polgar, K., Peter, A., Paitz, J., J. Phys.: Condens. Matter., 7, 2249, 1995] si in special dielectrice (factor de calitate ridicat, constanta dielectrica inalta care permite reducerea dimensiunilor rezonatorilor [Hsu, C.-S., Huang, C.-L., Tseng, J.-F., Huang, C.-Y., Matter. Res. Bull., 38, 1091, 2003; Shanker, V., Ganguli, A. K., Bull. Mater. Sci., 26 (7), 741, 2003; Santos, L. P. S., Cavalcante, L. S., Fabbro, M. T., Beltran Mir, H., Cordoncillo, E., Andres, J., Longo, E., Superlattices and Microstructures, 79, 180, 2015] si a fost si este si in prezent studiat si utilizat in domeniul rezonatorilor la frecventa specifica microundelor.



### Sinteza $MgNb_2O_6$ prin metoda hidrotermală

Factorii cei mai importanți de care trebuie să se țină seama la proiectarea sistemelor nanostructurate și a metodelor de sinteza a acestora, sunt cei de structură, dimensiune, formă și morfologie pentru obținerea proprietăților fizice și chimice dorite.

În general, dimensiunea și distribuția după dimensiuni a particulelor, gradul lor de cristalinitate, structura cristalului, gradul de dispersie, pot fi afectate de cinetica reacției de sinteza. Unii dintre cei mai importanți factori care influențează viteza de reacție sunt: concentrația reactanților, temperatura de reacție și pH-ul.

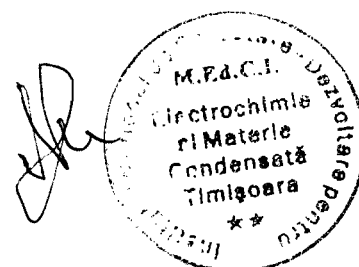
*Experimentele* pentru sinteza compusului nanocristalin  $MgNb_2O_6$  le-am conceput, proiectat și realizat într-o autoclava din teflon rigidizată cu o manta de oțel pentru a-i asigura rezistența mecanică și etansitatea la presiuni de până la 100 barr. Pentru a obține nanomaterialul ceramic de tipul  $MgNb_2O_6$  am utilizat metoda hidrotermală, iar ca precursori am folosit: acetat de magneziu  $Mg(CH_3COO)_2 \times 4H_2O$  (Sigma-Aldrich) de puritate 99% și pentaoxidul de niobiu  $Nb_2O_5$  (Merck) de puritate 99%, raportul molar fiind 1:1 în mediu alcalin, la  $pH = 13$ . Pentru ajustarea pH-ului am folosit soluție 5M de hidroxid de sodiu (NaOH) (Merck) de puritate 97%. Amestecul a fost apoi introdus în autoclava de teflon până la un grad de umplere de 80%, iar după etansare, a fost încălzit, viteza de creștere a temperaturii fiind de  $5^\circ C/min.$ , până la atingerea temperaturii de  $250^\circ C$  și menținut la această temperatură timp de 12h.

### Metoda de inhibare a coroziunii oțelurilor

Prezenta invenție prezintă pentru prima dată utilizarea acestui nanomaterial ceramic ca și inhibitor al coroziunii oțelurilor carbon. Prin reducerea efectului coroziunii oțelului, deci prin limitarea pierderii acestuia din diverse componente de utilaje, nave, construcții, se face un pas important atât în direcția a protejării mediului cât și din punct de vedere economic.

În prezent, dintre substanțele anorganice utilizate sub forma de filme cu efect de protecție anticorozivă a oțelului, amintim: acidul fosforic, fosfați de zinc și fier ( $Mg, Mn, Fe$ )( $Fe, Al$ ) $_2O_4$  [Zhang, y., Han, B., Qiu, W., He, H., Gong, L., Yan, W., Li, N., Naihoo Cailiao/Refractories 47 (2), 92, 2013], sau  $LiMn_2O_4$  acoperit cu  $[Li, La]TiO_3$  [Kwang Hee Jung, Ho-Gi Kim, Yong Joon Park, J. of Alloy. Compd., 509, 4426, 2011].

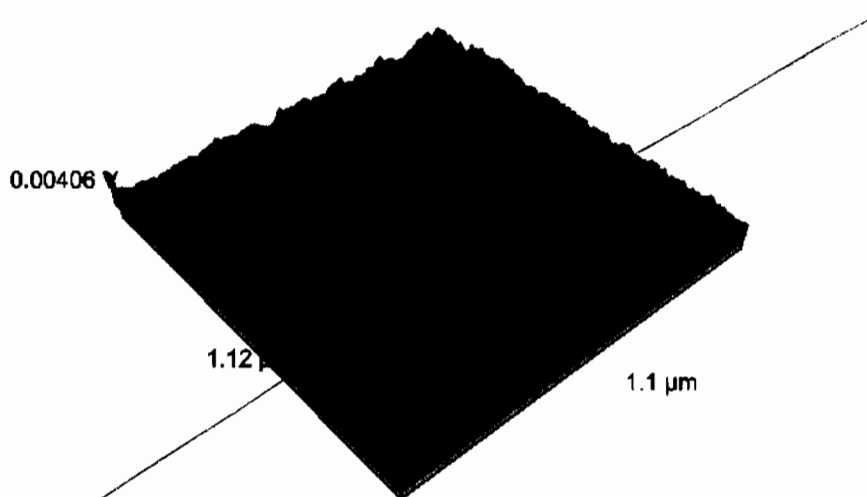
Unele dintre aceste substanțe, prezintă și câteva dezavantaje: procedee de aplicare complexe care necesită executarea de operațiuni la temperaturi ridicate, gradul de acoperire și uniformitatea, care în unele cazuri nu pot fi controlate existând riscul ca astfel unele porțiuni să rămână neacoperite, putând astfel deveni acceleratori de coroziune și nu în ultimul rând eficiența scăzută a acestor inhibitori.



Solutia tehnica propusa prin aceasta inventie este aceea de a realiza filmul cu efect de inhibitor al coroziunii prin dizolvarea pudrei de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  in solutie de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96-98 % Merck)  $10^{-3}$  M la temperatura camerei, iar solutia rezultanta sa fie aplicata pe suprafata electrodului din otel prin metoda drop casting (picurare). Timpul de actiune pentru experimentul pe care l-am realizat a fost de un minut, dupa care suprafata modificata a electrozilor de otel a fost spalata si transferata imediat in vederea testelor de coroziune intr-o celula electrochimica.

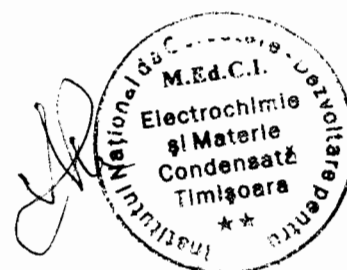
Dupa efectuarea testelor, am determinat gradul de eficienta a inhibarii coroziunii, valoarea care a rezultat fiind de 59.17%.

Utilizarea unui astfel de film pentru protectia anticoroziva a otelului ofera avantajul ca acesta poate fi aplicat la temperatura ambianta, printr-un procedeu simplu, se poate obtine o acoperire uniforma si cu grad ridicat de acoperire. Mai mult, inventia rezolva o problema tehnica prin faptul ca reduce cu peste 59% viteza de coroziune a otelului prin aplicarea unui film protector de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ . In figura 1 este reprezentata suprafata filmului subtire - suprafata scanata cu ajutorul microscopului de forta atomica (AFM).



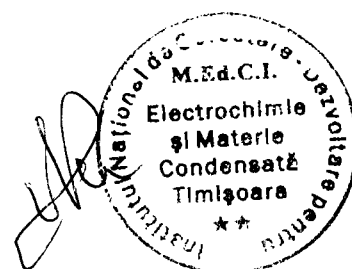
**Figura 1.** Imagine AFM a filmului subtire de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ . depus din solutie acida prin metoda drop casting

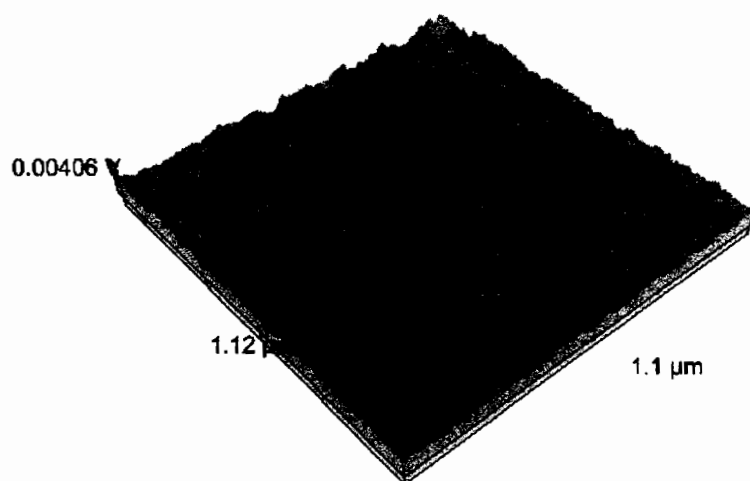
In figura 2 este reprezentata curba Tafel pentru filmul subtire de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  depus pe otel, iar pentru comparatie a fost reprezentata si curba Tafel pentru otelul martor.



## REVENDICARE

Procedeu cu consum redus de energie la 250 °C pentru obtinerea nanomaterialului ceramic de tip oxid pseudo-binar  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  prin metoda hidrotermala precum si utilizarea acestuia ca film cu efect de inhibare a coroziunii oțelului. Aplicarea (drop casting - picurare) stratului de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  se poate face din solutie acida ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-3}$  mol)). Aplicarea filmului cu rol de inhibitor al coroziunii oțelului a fost realizata la temperatura camerei, iar timpul de contact dintre solutie si oțel a fost de 1 minut. Astfel, s-a asigurat reducerea cu peste 59% a vitezei de coroziune a oțelului.





**Figura 1.** Imagine AFM a filmului subtire de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , depus din solutie acida prin metoda drop casting



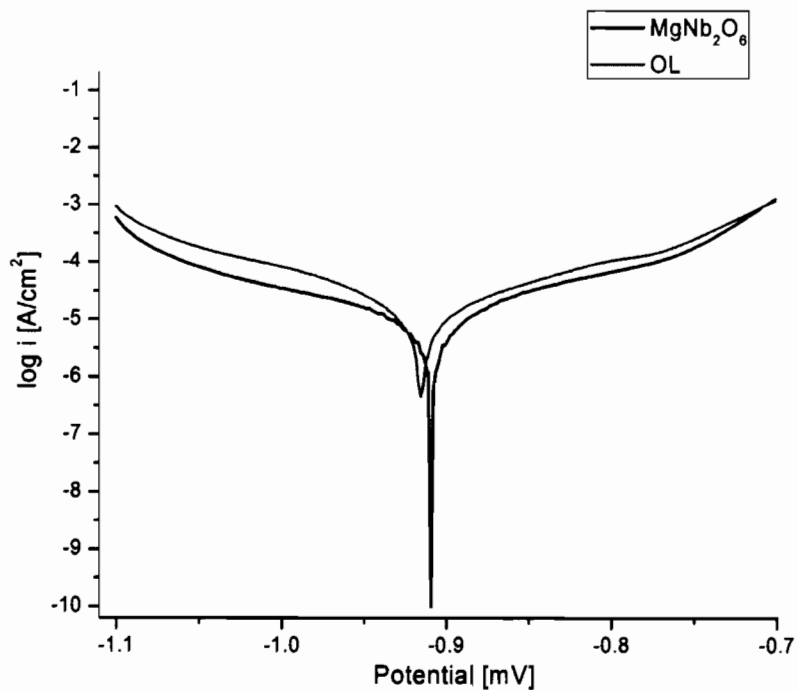


Figura 2 Reprezentarea curbei Tafel a filmului subtire de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  depus pe otel comparativ cu cea pentru suportul de otel martor.

*[Handwritten signature]*

INSPECTORUL NAȚIONAL DE CALITATE - dezvoltare pentru  
M.Ed.C.I.  
Electrochimie  
și Materie  
Condensată  
Timișoara  
★★