



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00342**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/07/2020** BOPI nr. **7/2020**

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

(73) Titular:  
• **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.CARPAȚI NR. 30, ET.1, AP.5,  
SAT GIROC(COM.GIROC), DJ, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**CN 101367552 (A); VISHNU SHANKER  
AND ASHOK K. GANGULI,  
"COMPARATIVE STUDY OF DIELECTRIC  
PROPERTIES OF MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> PREPARED BY  
MOLTEN SALT AND CERAMIC METHOD",  
VOL. 26, PP. 741-744, 2003**

(54) **PROCEDEU PENTRU OBTINEREA OXIDULUI  
PSEUDO-BINAR MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> FOLOSIND METODA  
HIDROTEMALĂ LA 250°C PENTRU INHIBAREA COROZIUNII  
OȚELURILOR**



# RO 132250 B1

1           Invenția se referă atât la un procedeu de obținere a nanomaterialului ceramic  
2 MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> - oxid pseudo-binar - prin metoda hidrotermală realizată la temperatura de 250°C  
3 timp de 12 h și aplicarea unui film protector din acest nanomaterial pentru inhibarea  
4 coroziunii oțelurilor.

5           Este cunoscută, din cererea de brevet **CN 101367552 (A)**, o metodă de preparare  
6 a oxidului de niobiu de magneziu, care cuprinde următoarele etape: oxidul de magneziu  
7 (MgO) este amestecat cu pentaoxidul de niobiu (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) în funcție de doza raportului alunit  
8 de 1:1, iar amestecul este dispus în interiorul unei mașini de slefuit cu șurub să fie măcinat  
9 6...11 h; sau după ce oxidul de magneziu (MgO) este amestecat cu pentaoxidul de niobiu  
10 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) la același raport proporțional, amestecul este adăugat cu apă deionizată care poate  
11 scufunda amestecul și după ce soluția amestecată este măcinată și amestecată uniform, iar  
12 amestecul se pune într-un cuptor pentru a fi uscat până când amestecul este ușor uscat la  
13 temperatura de 80 până la 100°C; amestecul ușor uscat este măcinat timp de 5 până la 8 h  
14 pentru a obține oxidul de niobiu de magneziu.

15           De asemenea, este cunoscut, din articolul [”**Comparative study of dielectric**  
16 **properties of MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> prepared by molten salt and ceramic method**”- **Vishnu**  
17 **ShankerAshok, K. Ganguli, December 2003, Vol. 26, pp. 741-744**] faptul că pulberea de  
18 niobat de magneziu (MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) poate fi sintetizată prin calea ceramică convențională,  
19 precum și prin calea de sare topită, folosind un amestec eutectic de NaCl-KCl ca sare și  
20 Mg (NO<sub>3</sub>) 2·6H<sub>2</sub>O și TiO<sub>2</sub> ca materii prime.

21           Se cunoaște nanomaterialul ceramic cu structura de tip columbit MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, care  
22 poate fi obținut până acum în diverse centre de cercetare prin mai multe metode, toate fiind  
23 aplicate pentru temperaturi mari, dintre care amintim: metoda coprecipitării și calcinării  
24 urmate de un procedeu hidrotermal [**Santos L. P. S., Cavalcante L. S., Fabbro M. T.,**  
25 **Beltran Mir H., Cordoncillo E., Andres J., Longo E., “Superlattices and**  
26 **Microstructures”, 79, 180, 2015**], metoda polimerizării complexe [**Camargo E., R.,**  
27 **Longo E., Leite E. R., J. of Sol-Gel Sci. Tech., 17, 111, 2000**], metoda Pechini  
28 [**Yerlikaya C., Ullah N., Kamali A. R., Kumar R. V., J. Therm. Anal. Calorim.,**  
29 **DOI 10.1007/s10973-016-5336-7**], metoda stării solide [**Hsu C.-S., Huang C.-L., Tseng J.-F.,**  
30 **Huang, C.-Y., Matter. Res. Bull., 38, 1091, 2003**], metoda Czochralski [**Zaldo C., Martin M.**  
31 **J., Coxa C., Polgar K., Peter A., Paitz J., J. Phys.: Condens. Matter., 7, 2249, 1995**] etc.

32           Oxidul pseudo-binar MgNb<sub>2</sub>O<sub>6</sub> prezintă proprietăți luminofoare [**Santos L.P.S.**  
33 **Cavalcante L.S., Fabbro M.T., Beltran Mir H., Cordoncillo E., Andres J., Longo E.,**  
34 **Superlattices and Microstructures, DOI 10.1016/j.spmi.2014.12.007**], optice [**Zaldo C,**  
35 **Martin M. J., Coxa C, Polgar K., Peter A., Paitz J., J. Phys.: Condens. Matter., 7, 2249,**  
36 **1995**] și în special dielectrice (factor de calitate ridicat, constanta dielectrică înaltă care  
37 permite reducerea dimensiunilor rezonatorilor [**Hsu C.-S., Huang C.-L., Tseng J.-F.,**  
38 **Huang C.-Y., Matter. Res. Bull., 38, 1091, 2003; Shanker V., Ganguli A. K., Bull. Mater.**  
39 **Sci., 26 (7), 741, 2003; Santos L. P. S., Cavalcante L. S., Fabbro M. T., Beltran Mir,**  
40 **H., Cordoncillo E., Andres J., Longo E., “Superlattices and Microstructures”, 79, 180,**  
41 **2015**] și a fost și este și în prezent studiat și utilizat în domeniul rezonatorilor la frecvență  
42 specifică microundelor.

43           În prezent, dintre substanțele anorganice utilizate sub formă de filme cu efect de  
44 protecție anticorozivă a oțelului, amintim: acidul fosforic, fosfați de zinc și fier (Mg, Mn,  
45 Fe)(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [**Zhang Y., Han B., Qiu W., He FL, Gong L., Yan W., Li N., Naihao**  
46 **Cailliao/Refractories 47 (2), 92, 2013**], sau LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> acoperit cu [Li, La]TiO<sub>3</sub> [**Kwang Hee**  
47 **Jung, Ho-Gi Kim, Yong Joon Park, J. of Alloy. Compd., 509, 4426, 2011**]. Unele dintre

# RO 132250 B1

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.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea condițiilor optime de obținere a nanomaterialului de tip columbit  $MgNb_2O_6$  prin metoda hidrotermală prin aplicarea unui film protector din acest nanomaterial pentru inhibarea coroziunii oțelurilor.

Factorii cei mai importanți de care trebuie să se țină seama la proiectarea sistemelor nanostructurate și a metodelor de sinteză 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 sinteză. Unii dintre cei mai importanți factori care influențează viteza de reacție sunt: concentrația reactanților, temperatura de reacție și pH-ul.

Se prezintă, în continuare, un exemplu de realizare a invenției: sinteza compusului nanocristalin  $MgNb_2O_6$ , conform invenției, s-a realizat într-o autoclavă din teflon rigidizată cu o manta de oțel pentru a-i asigura rezistența mecanică și etanșeitătea la presiuni de până la 100 bar. Pentru a obține nanomaterialul ceramic de tipul  $MgNb_2O_6$ , s-a utilizat metoda hidrotermală, iar ca precursori, s-au folosit: acetat de magneziu  $Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$  de puritate 99% și pentaoxidul de niobiu  $Nb_2O_5$  de puritate 99%, raportul molar fiind 1:1 în mediu alcalin, la  $pH = 13$ . Pentru ajustarea pH-ului s-a folosit soluție 5M de hidroxid de sodiu (NaOH) de puritate 97%. Amestecul a fost apoi introdus în autoclava de teflon până la un grad de umplere de 80%, iar după etanșare, 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 12 h.

Utilizarea nanomaterialului ceramic obținut, conform invenției ca inhibitor al coroziunii oțelurilor carbon, deci, prin limitarea pierderii acestuia din diverse componente de utilaje, nave, construcții, se face un pas important atât în direcția protejării mediului, cât și din punct de vedere economic.

Realizarea filmului cu efect de inhibitor al coroziunii prin dizolvarea pudrei de  $MgNb_2O_6$ , conform invenției, se realizează în soluție de  $H_2SO_4$   $10^{-3}$  M la temperatura camerei, iar soluția rezultantă să fie aplicată pe suprafața electrodului din oțel prin metoda drop casting (picurare). Timpul de acțiune pentru experimentul pe care l-am realizat a fost de 1 min, după care suprafața modificată a electrozilor de oțel a fost spălată și transferată imediat, în vederea testelor de coroziune într-o celulă electrochimică.

După efectuarea testelor, s-a determinat gradul de eficiență a inhibării coroziunii, valoarea care a rezultat fiind de 59,17%.

Utilizarea unui astfel de film pentru protecția anticorozivă a oțelului oferă avantajul că acesta poate fi aplicat la temperatura ambiantă, printr-un procedeu simplu, se poate obține o acoperire uniformă și cu grad ridicat de acoperire, și se reduce cu peste 59% viteza de coroziune a oțelului prin aplicarea unui film protector de  $MgNb_2O_6$ .

Invenția este prezentată în continuare, în legătură și cu fig. 1...2, care reprezintă:  
- fig. 1, suprafața filmului subțire - suprafața scanată cu ajutorul microscopului de forță atomică (AFM);

- fig. 2, curba Tafel pentru filmul subțire de  $MgNb_2O_6$  depus pe oțel, iar pentru comparație a fost reprezentată și curba Tafel pentru oțelul martor.

# RO 132250 B1

## Revendicări

1

3

1. Procedeu pentru sinteza nanomaterialului ceramic de tip oxid pseudo-binar  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  prin metoda hidrotermală, **caracterizat prin aceea că** se amestecă precursorii sub formă de acetat de magneziu și pentaoxid de niobiu de puritate 99% în raport 1:1 la un pH 13, la o temperatură de 250°C, timp de 12 h.

5

7

2. Procedeu pentru sinteza nanomaterialului ceramic de tip oxid pseudo-binar  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$ , conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** pudra de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  obținută se utilizează ca film cu efect de inhibare a coroziunii oțelului, prin aplicarea stratului de  $\text{MgNb}_2\text{O}_6$  prin dizolvare în soluție de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și depunere prin picurare pe suprafața unui electrod de oțel, la temperatura camerei, timp de contact dintre soluție și oțel de 1 min.

9

11

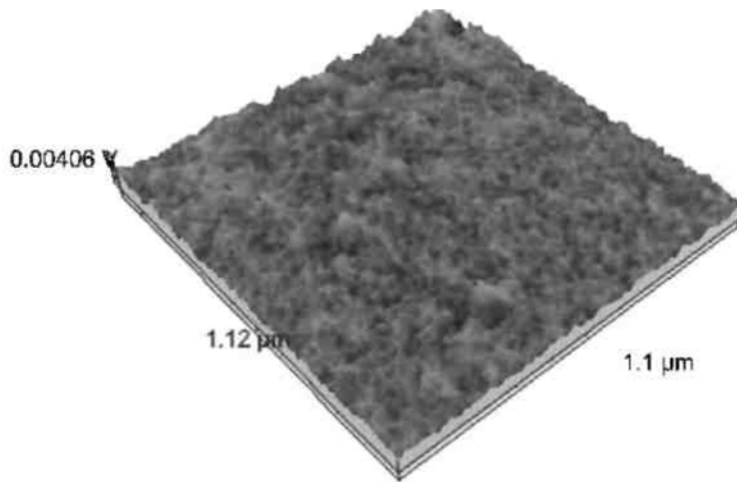


Fig. 1

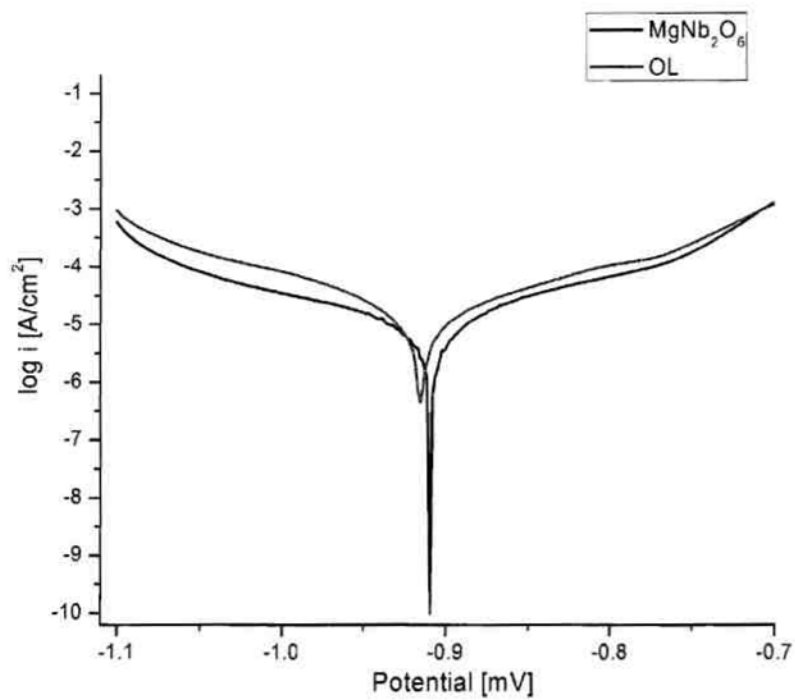


Fig. 2

