



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2018 00311

(22) Data de depozit: 07/05/2018

(41) Data publicării cererii:
30/04/2019 BOPI nr. 4/2019

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE
ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCHEM
TIMIȘOARA,
STR. DR. PĂUNESCU-PODEANU NR. 144,
TIMIȘOARA, TM, RO;
• INSTITUTUL DE CHIMIE TIMIȘOARA AL
ACADEMIEI ROMANE,
STR. MIHAI VITEAZUL, NR 24, TIMIȘOARA,
TM, RO

(72) Inventatori:
• BIRDEANU MIHAELA IONELA,
STR. CARPAȚI, NR.30, AP.5, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• FAGADAR COSMA EUGENIA LENUȚA,
STR. DROPIEI, NR.1, AP.8, TIMIȘOARA,
TM, RO;
• VAIDA MIRELA, STR. SILISTRA, BL.A87,
SC.A, AP.1, TIMIȘOARA, TM, RO;
• BİRDEANU AUREL VALENTIN,
STR. LUDWIG VON YBL NR.6, BL.A8, SC.1,
AP.9, TIMIȘOARA, TM, RO;
• LASCU ANCA, STR. ION GHICA, NR 4,
AP.4, TIMIȘOARA, TM, RO

(54) **PROCEDEU DE INHIBARE A COROZIUNII OȚELURILOR
DE TIP X10CrMoVNb9-1 FOLOSIND FILME SUBȚIRI
HIBRIDE, FORMATE DIN OXIZI PSEUDO-BINARI PE BAZĂ
DE Ta(V) ȘI V(V) ȘI 5-(3-HIDROXI-FENIL)-10, 15, 20-TRIS(3,
4-DIMETOXI-FENIL)-PORFIRINAT DE Zn**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de inhibare a coroziunii oțelurilor de tip X10CrMoVNb9-1. Procedeu conform invenției constă în realizarea în prima etapă a unui strat inhibitor de oxid pseudo-binar de $ZnTa_2O_6$ sau ZnV_2O_6 , în a doua etapă a unui film de 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn, și aplicarea cu tehnici laser PLD pe suprafața oțelului a

bi-straturilor, rezultând o acoperire multistrat uniformă, continuă și aderentă, cu o eficiență de inhibare a coroziunii oțelului tratat anticoroziv de 81...95% față de oțelul netratat.

Revendicări: 3
Figuri: 3



Procedeu de inhibare a coroziunii oțelurilor de tip X10CrMoVNb9-1 folosind filme subțiri hibride formate din oxizi pseudo-binari pe baza de Ta(V) și V(V) și 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn

Invenția se referă la un procedeu de inhibare a coroziunii oțelurilor de tip X10CrMoVNb9-1 prin aplicarea pe suprafața acestora prin tehnici PLD a filmelor subțiri hibride formate din oxizi pseudo-binari pe baza de Ta(V) și V(V) și 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn (*Zn-3OH-TrisDMeOPP*), depus în fiecare caz la interfața cu mediul coroziv, soluție 0.1 M HCl.

Una dintre cele mai eficiente metode utilizate pentru diminuarea coroziunii în medii acide este utilizarea inhibitorilor. Inhibitorii produc scăderea vitezei de coroziune adsorbându-se la suprafața oțelurilor și generând astfel un strat protector continuu și aderent. [D. K. Yadav, D. S. Chauhan, I. Ahamad, M. A. Quraishi, Electrochemical behavior of steel/acid interface: Adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline, RSC Advances, 3, 2013, 632–646].

Oxizii pseudo-binari formați din ZnO și oxizi de Ta, Nb, V, sunt cunoscuți pentru realizarea de straturi protectoare cu acțiune moderată de inhibare a coroziunii (maximum 52.7 %) în mediu salin: 0.1 M Na₂SO₄ [M. Birdeanu, G. Fagadar-Cosma, I. Sebarchievici, A.V. Bîrdeanu, B. Taranu, I. Taranu, E. Fagadar-Cosma, Zn(Ta_{1-x}Nb_x)₂O₆ nanomaterials. Synthesis, characterization and corrosion behaviour, Journal of the Serbian Chemical Society, 80, 2, 2015, 895-898].

Derivații porfirinici, caracterizați de aromaticitatea lor extinsă, sunt de asemenea recomandați pentru obținerea peliculelor anticorozive. În literatura de specialitate există date referitoare la capacitatea acestora de a se adsorbi pe suprafața fierului (oțelului) și de a-i crește rezistența la coroziune în diferite medii salin [A. Singh, Y. Lin, M. A. Quraishi, L. O. Olasunkanmi, O. E. Fayemi, Y. Sasikumar, B. Ramagathan, I. Bahadur, I. B. Obot, A. S. Adekunle, M. M. Kabanda, E. E. Ebenso, Porphyrins as Corrosion Inhibitors for N80 Steel in 3.5% NaCl. Solution: Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and Monte Carlo Simulations Studies, Molecules, 20, 2015, 15122-15146] sau acide [G. Fagadar-Cosma, B. O. Taranu, M. Birdeanu, M. Popescu, E. Fagadar-Cosma, Influence of 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)-21h,23h-porphyrin on the corrosion of steel in aqueous sulfuric acid, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 9, 2014, 551-557].

Este de asemenea de mare interes studiul proprietatilor de auto-asamblare a moleculelor de porfirina, care creaza arhitecturi supramoleculare caracterizate de inalta ordine a morfologiei, texturii si topografiei stratului subtire, ce poate influenta performanta gradului de inhibare a coroziunii [K. S. Lokesh, M. de Keersmaecker, A. Adriaens, Self-assembled films of porphyrins with amine groups at different positions: Influence of their orientation on the corrosion inhibition and the electrocatalytic activity, *Molecules*, 17, 2012, 7824–7842] Pe de alta parte, inhibitorii de coroziune sustenabili, apartinand chimiei verzi, cum sunt porfirinele, se bucura de mare interes datorita noilor restrictii care interzic utilizarea inhibitorilor toxici [E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion, *Applied Surface Science*, 289, 2014, 478-486].

Cercetările efectuate până în prezent sunt focalizate pe obtinerea de structuri biomimetice de porfirine, similare cu porfirinele naturale si pe obtinerea de multistraturi subtiri mixte depuse pe diferite suprafete prin metodele consacrate: drop-casting [M. Vaida, M. Birdeanu, A. Lascu, A. Palade, I. Fringu, E. Fagadar Cosma, Anticorrosive coating of steel with hybrid oxide / porphyrin sandwich layers deposited by drop casting method, in *NANOCON 2017: 9th International Conference on Nanomaterials*, Brno, Czech Republic, 2017, 372-377], imersare [G. Fagadar-Cosma, E. Fagadar-Cosma, Electrochemical studies on 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)-21H,23H-porphine and its Zn(II) complex, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 1, 2009, 143-151], polimerizarea electrochimică, evaporarea termică în vid, tehnicile Langmuir - Blodgett sau Langmuir-Schaefer si depunerile cu laser (PLD) [A-V. Birdeanu, M. Birdeanu, E. Fagadar-Cosma, Corrosion protection characteristics of ceramics, porphyrins and hybrid / ceramics porphyrins, deposited as single and sandwich layers, by pulsed laser deposition (PLD), *Journal of Alloys and Compounds*, 706, 2017, 220-226] si (MAPLE).

Dezavantajele procedeelelor cunoscute sunt: porozitate ridicată a filmelor, aderență și proprietăți mecanice scăzute, neuniformitatea stratului subtire realizat, toxicitate ridicată, temperaturi mari de aplicare.

Limitarea pierderilor de oțel datorate coroziunii este de mare importanță atât din punct de vedere economic cât și pentru protecția mediului. Introducerea unui compus tetrapirolic biomimetic, cum este *un derivat porfirinic*, deasupra filmului de oxid pseudo-binar influențează porozitatea si organizarea uniforma a acestuia pe suprafața oțelului și poate ajuta la creșterea gradului de inhibare a coroziunii.

Prezenta invenție folosește **pentru prima dată** filme subțiri hibride formate dintrun prim strat de oxid pseudo-binar pe baza de Ta(V) sau V(V), depus prin tehnica PLD, și al doilea strat de (**Zn-3OH-TrisDMeOPP**) metaloporfirina, depus prin aceeași tehnică, cu eficiența ridicată pentru protecția oțelului împotriva coroziunii.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a reduce, cu peste 81-95 %, viteza de coroziune a oțelului în medii agresive acide de 0.1M HCl prin aplicarea cu ajutorul tehnicii laser PLD a bi-straturilor protectoare pe bază de $ZnTa_2O_6$ sau ZnV_2O_6 și (**Zn-3OH-TrisDMeOPP**) metaloporfirina.

Soluția tehnică pentru realizarea filmului de tip sandwich cu efect de inhibare a coroziunii oțelului constă în realizarea, în prima etapă a unui strat inhibitor de oxid pseudo-binar de $ZnTa_2O_6$ sau ZnV_2O_6 iar în etapa a doua a unui film de 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn, care realizează uniformitatea filmului mixt, aderența și continuitatea, prin realizarea structurilor supramoleculare.

Utilizarea filmului dublu de oxid pseudo-binar/Zn-porfirina ca material de acoperire, pentru protecția anticorozivă a oțelului are o serie de avantaje cum ar fi:

- realizarea în condiții constante, de mare precizie a filmelor prin depunere PLD;
- realizarea la un preț de cost scăzut: porfirina și oxizii pseudo-binari folosesc în cantități foarte mici.
- calitatea uniformă, continuă și aderența multistratului realizat,
- scăderea porozității filmului prin adsorbția Zn-porfirinei în porii oxizilor pseudo-binari,
- stabilitatea bună a straturilor componente ale filmului.
- realizarea unei eficiențe de inhibare a coroziunii cuprinsă între 81-95% față de oțelul netratat.

Se dau în continuare câteva exemple de realizare a unor multistraturi de oxid pseudo-binar/Zn-porfirina pentru protecția anticorozivă a oțelului.

Viteza de coroziune a fost determinată prin tehnici electrochimice: monitorizarea potențialului electrodului în circuit deschis (Figura 2), curbe de polarizare și reprezentarea Tafel (Figura 3). 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 a curentului de coroziune și a vitezei de coroziune (Tabelul 1).

Exemplul 1.

În prima etapă de realizare a dublului strat protector se realizează depunerea filmului de oxid pseudo-binar $ZnTa_2O_6$ (5 mg de oxid pseudo-binar pentru o suprafață de 30 cm^2 proba electrod otel), obținut la randul sau prin metodele hidrotermala și prin coprecipitare, pe otelul (X10CrMoVNb9-1) prin tehnica PLD folosind un dispozitiv Ekspla SL212P / SH / FH Nd: YAG laser combinat cu o camera vidată. Parametrii caracteristici pentru oxizii pseudo-binari sunt: timpul de depunere pentru un strat de 60s, pulsurile de energie de $E_p = 50\text{ mJ}$, durata pulsurilor de 150 ps la frecvența de 10 Hz. Distanța de la lentile la suprafața probei este de 171 mm. În etapa a doua se depune Zn-metaloporfirina (5 mg de Zn-porfirina pentru aceeași suprafață de 30 cm^2 proba electrod otel), cu parametrii caracteristici: timpul de depunere pentru un strat de 30s, pulsurile de energie de $E_p = 10\text{ mJ}$, durata pulsurilor de 150 ps la frecvența de 10 Hz. Distanța de la lentile la suprafața probei este de 171 mm.

Rezistența la coroziune a oțelului protejat cu dublul strat a fost îmbunătățită prin adsorbția materialului organic, Zn-metaloporfirina pe suprafața oxizilor. În aceste condiții viteza de coroziune a oțelului este de 0.643 mm/an pentru $ZnTa_2O_6$ (obținut prin coprecipitare) / (**Zn-3OH-TrisDMeOPP**), ceea ce înseamnă o scădere cu 95 % față de oțelul neprotejat și o viteză de coroziune a oțelului de 2.428 mm/an pentru $ZnTa_2O_6$ (obținut prin metoda hidrotermala) / (**Zn-3OH-TrisDMeOPP**), ceea ce înseamnă o scădere cu 81.47% față de oțelul netratat.

Exemplul 2. În aceleași condiții ca la exemplul 1, dar depunerea primului strat s-a realizat folosind ca oxid pseudo-binar ZnV_2O_6 . Viteza de coroziune a oțelului în aceste condiții este de 2.23 mm/an pentru ZnV_2O_6 (obținut prin metoda hidrotermala) / (**Zn-3OH-TrisDMeOPP**) ceea ce înseamnă o scădere cu 82.97% față de oțelul neprotejat și o viteză de coroziune a oțelului de 0.959 mm/an pentru ZnV_2O_6 (obținut prin coprecipitare) / (**Zn-3OH-TrisDMeOPP**), ceea ce înseamnă o scădere cu 92.68% față de oțelul netratat.

Ortun

Tabel 1. Parametrii electrochimici a procesului de inhibare a coroziunii in mediu acid, 0.1 M HCl, de catre electrozii de otel modificati prin depunere PLD de straturi de oxizi pseudo-binari si Zn porfirine

Filme subtiri dublu strat depuse prin PLD	$E (I = 0)$ (mV)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (mA/ cm^2)	β_a (mV)	β_c (mV)	v_{corr} (mm/an)	IE (%)
OL	-415.3	49.66	1.1176	271.6	-396.5	13.11	-
ZnTa ₂ O ₆ (h) / Zn-3OH-TrisDMeOPP	-430.9	97.29	0.2077	57.1	-70.0	2.428	81.47
ZnV ₂ O ₆ (h) / Zn-3OH-TrisDMeOPP	-428.9	99.68	0.1909	56.2	-85.2	2.232	82.97
ZnTa ₂ O ₆ (c) / Zn-3OH-TrisDMeOPP	-443.8	168.09	0.0549	51.1	-79.3	0.643	95.09
ZnV ₂ O ₆ (c) / Zn-3OH-TrisDMeOPP	-443.6	113.95	0.0820	51.5	-79.0	0.959	92.68

Ortina

REVEDICARI

1. Nou material inhibitor, cu eficienta in inhibarea coroziunii in medii acide, solutie 0.1 M HCl, sub forma de arhitecturi dublu strat realizat prin tehnica PLD, pe baza de Zn-metaloporfirina cu structura noua: 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinatul de Zn si oxizii pseudo-binari $ZnTa_2O_6$ sau ZnV_2O_6 obtinuti prin doua metode: coprecipitare si metoda hidrotermala, cu realizarea unei eficiente de inhibare a coroziunii cuprinsa intre 81-95% fata de otelul netratat.

2. Procedeu de realizare a metalo-porfirinei cu structura definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că** 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinatul de Zn (reprezentat in Figura 1) se obtine folosind un exces de clorură de zinc, in raport molar de 10: 1 intre $ZnCl_2$ /porfirina baza, porfirina baza corespunzătoare dizolvându-se în tetrahidrofuran si încălzindu-se până la reflux sub agitare energica si continua, la această solutie adăugându-se prin picurare $ZnCl_2$ dizolvat în metanol si refluxând amestecul de reactie timp de 40 de minute, produsul rezultat al reactiei fiind obtinut în urma extractiei repetate cu cantități mici de CH_2Cl_2 , extractele organice fiind puse împreună si spălate de cinci ori cu apă distilată, procesul fiind urmat de separare si uscare pe Na_2SO_4 anhidră, produsul final fiind recristalizat din CH_2Cl_2 .

3. Procedeu de inhibare a coroziunii oțelului, **caracterizat prin aceea că** pe suprafața oțelului se depune un dublu strat: in prima etapa un oxid pseudo-binar de $ZnTa_2O_6$ sau ZnV_2O_6 iar în etapa a doua a unui film de 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn. Obținerea multistratului de oxid pseudo-binar de $ZnTa_2O_6$ sau ZnV_2O_6 si 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn constă în depunerea straturilor prin tehnica PLD folosind un dispozitiv Ekspla SL212P / SH / FH Nd: YAG laser combinat cu o camera vidata. Parametrii caracteristici pentru oxizii pseudo-binari sunt: timpul de depunere pentru un strat de 60s, pulsurile de energie de $E_p = 50$ mJ, durata pulsurilor de 150 ps la frecventa de 10 Hz. Distanța de la lentile la suprafata probei este de 171 mm. In etapa a doua se depune Zn-metaloporfirina (5 mg de Zn-porfirina pentru aceeasi suprafata de 30 cm^2 proba electrod otel), cu parametrii caracteristici: timpul de depunere pentru un strat de 30s, pulsurile de energie de $E_p = 10$ mJ, durata pulsurilor de 150 ps la frecventa de 10 Hz. Distanța de la lentile la suprafata probei este de 171 mm.

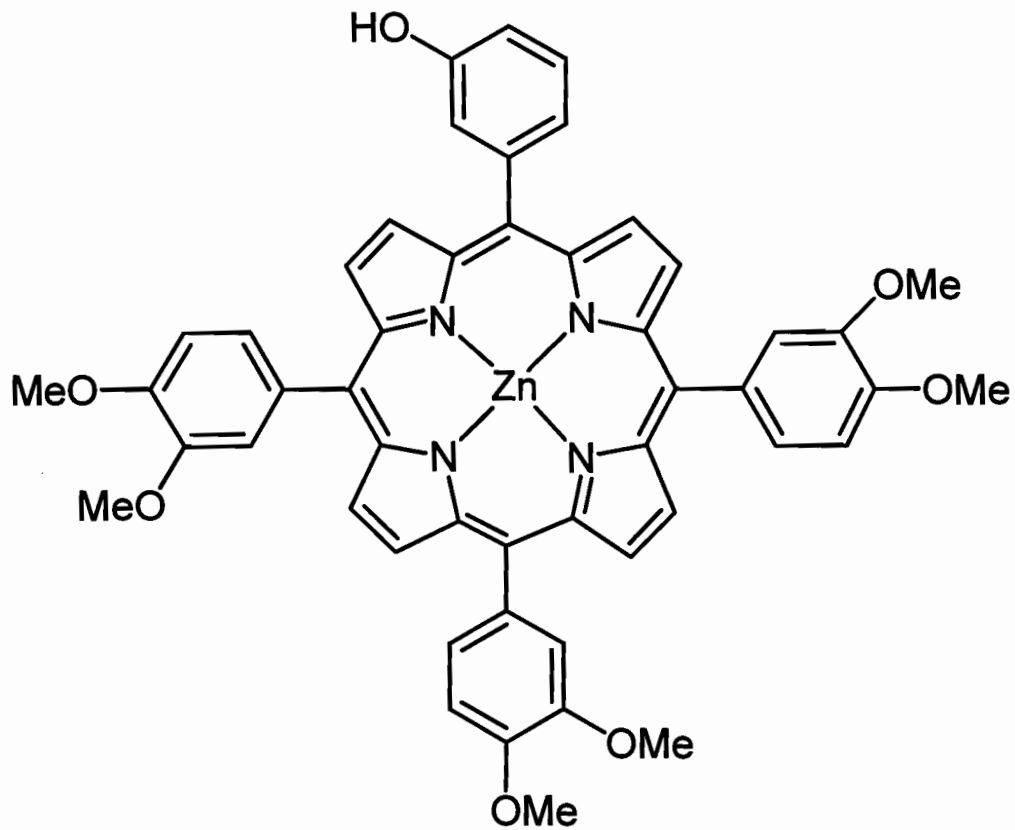


Figura 1. Structura 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinatului de Zn

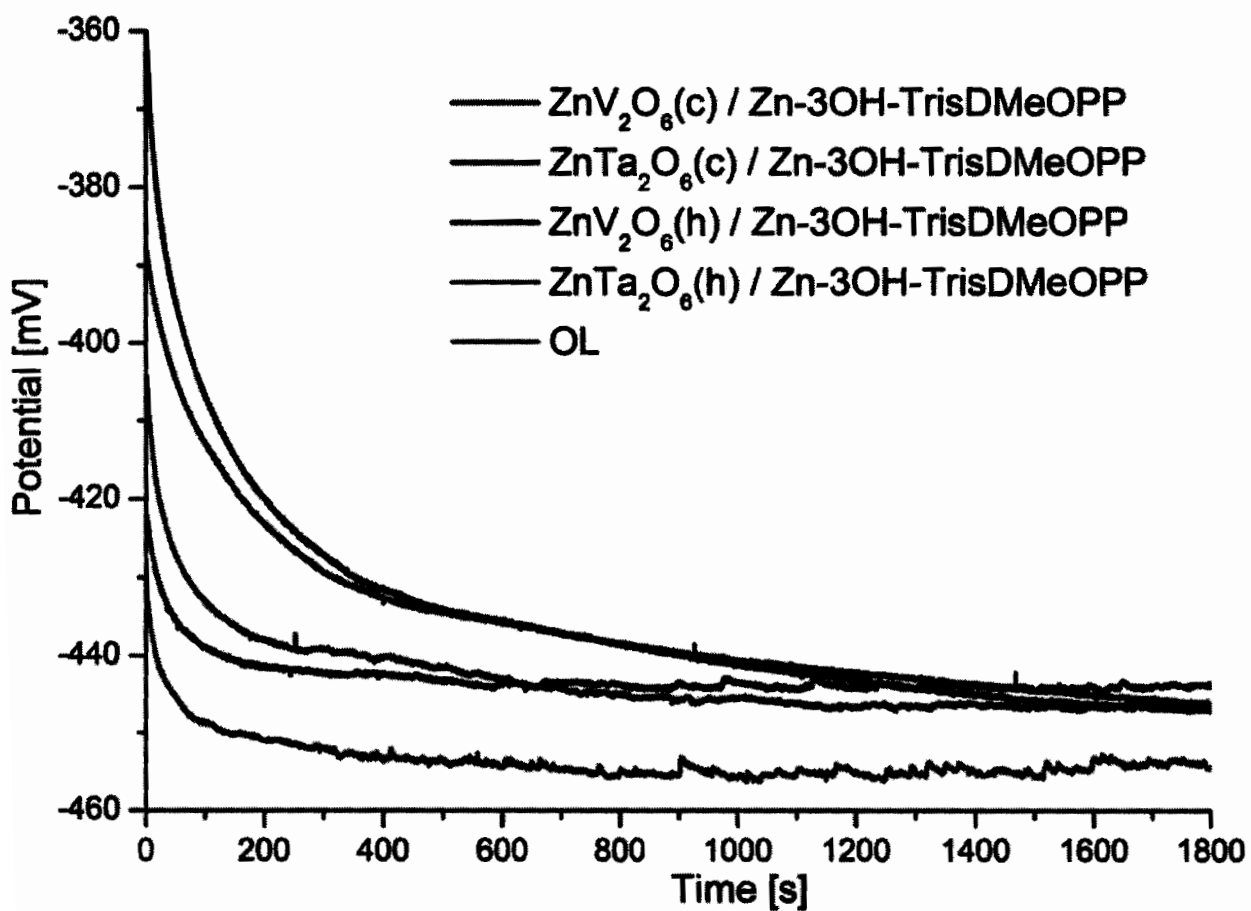


Figura 2. Stabilizarea potențialului electrodului in circuit deschis

oatun

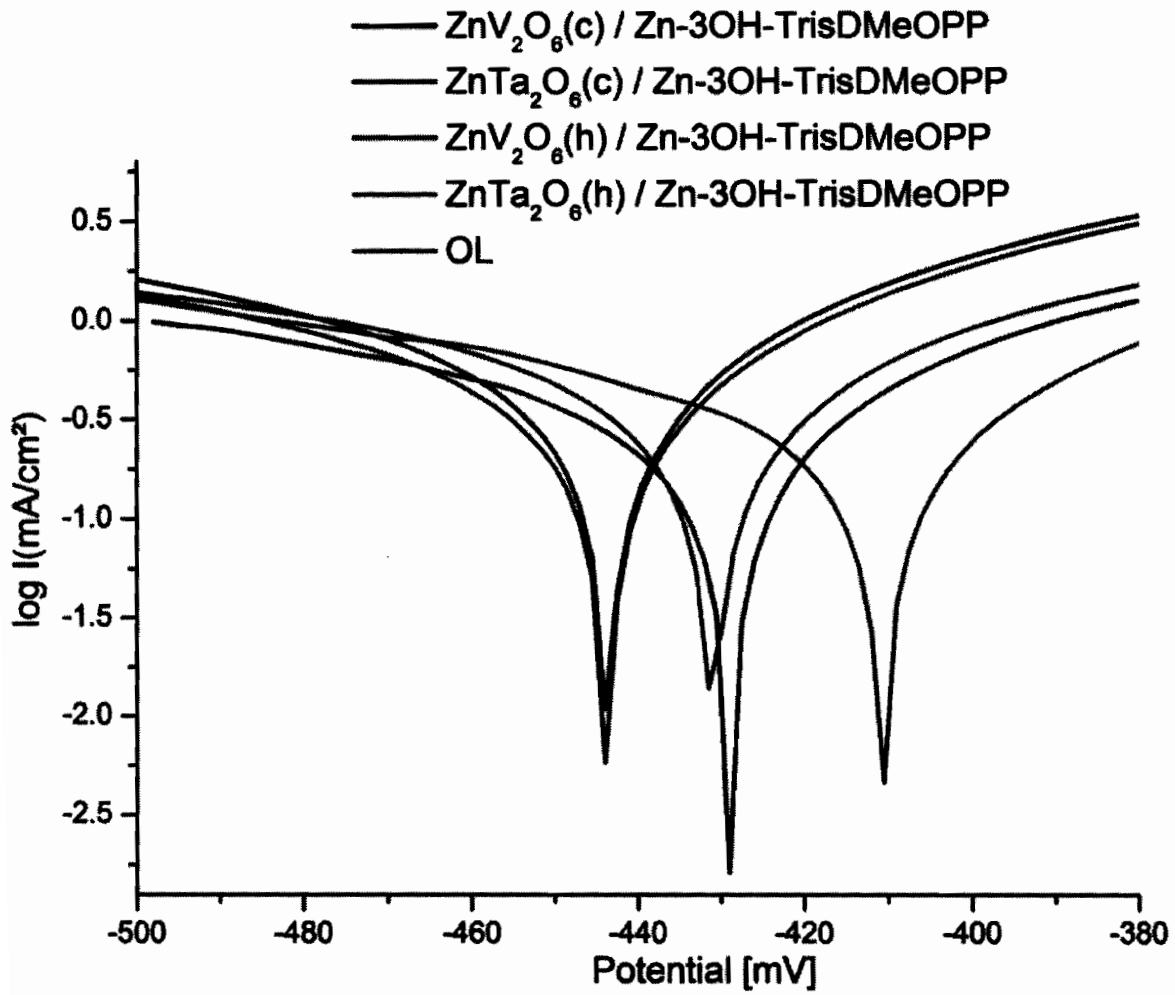


Figura 3. Reprezentarea Tafel a curbelor de polarizare