



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2018 00311**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **27/11/2020** BOPI nr. **11/2020**

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

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
DEZVOLTARE PENTRU ELECTROCHIMIE  
ȘI MATERIE CONDENSATĂ-INCEMC  
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:  
• **BİRDEANU 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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**M. BİRDEANU, Ș.A., "COMPARATIVE  
RESEARCH REGARDING CORROSION  
PROTECTIVE EFFECT OF DIFFERENT  
SANDWICH TYPE NANOSTRUCTURES  
OBTAINED FROM PORPHYRINS AND  
PSEUDO-BINARY OXIDES BY CHANGING  
THE DEPOSITION ORDER", NANOCON,  
CZECH REPUBLIC, 2014; A.-E.  
SEGNEANU, Ș.A., "COMPARATIVE STUDY  
OF PORPHYRIN SYSTEMS USED AS  
CORROSIN INHIBITORS",  
www.intechopen.com, 2012; M.  
BİRDEANU, Ș.A., "CORROSION  
PROTECTION CHARACTERISTICS OF  
CERAMICS, PORPHYRINS AND HYBRID  
CERAMIC/PORPHYRINS, DEPOSITED AS  
SINGLE AND SANDWICH LAYERS, BY  
PULSED LASER DEPOSITION (PLD)", J.  
OF ALLOYS AND COMPOUNDS, VOL. 406,  
PP. 220-226, 2017**

(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**



1           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  
3           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 (ZnSOH-TrisDMeOPP), depus în fiecare caz  
5           la interfața cu mediul coroziv, soluție 0,1 M HCl.

7           Una dintre cele mai eficiente metode utilizate pentru diminuarea coroziunii în medii  
acide este utilizarea inhibitorilor. Inhibitorii produc scăderea vitezei de coroziune adsorbindu-  
se la suprafața oțelurilor și generând astfel un strat protector continuu și aderent. [D. K.  
9           Yadav, D. S. Chauhan, I. Ahamad, M. A. Quraishi, “*Electrochemical behavior of  
steel/acid interface: Adsorption and inhibition effect of oligomeric aniline*”, RSC  
11           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  
13           coroziunii (maximum 52,7%) în mediu salin: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 M [M. Birdeanu, G. Fagadar-  
Cosma, I. Sebarchievici, A.V. Birdeanu, B. Taranu, I. Taranu, E. Fagadar-Cosma,  
15           “*Zn(Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>6</sub> nanomaterials. Synthesis, characterization and corrosion behaviour*”,  
Journal of the Serbian Chemical Society, 80, 2, 2015, 895-898].

17           Derivații porfirinici, caracterizați de aromaticitatea lor extinsă, sunt de asemenea  
recomandați pentru obținerea peliculelor anticorozive. În literatura de specialitate există date  
19           referitoare la capacitatea acestora de a se adsorbi pe suprafața fierului (oțelului) și de a-i  
crește rezistența la coroziune în diferite medii saline [A. Singh, Y. Lin, M. A. Quraishi, L.  
21           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  
23           N80 Steel în 3,5% NaCl. Solution: Electrochemical, Quantum Chemical, QSAR and  
Monte Carlo Simulations Studies, Molecules, 20, 2015, 15122-15146] sau acide [G.  
25           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 în  
27           aqueous sulfuric acid*”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 9, 2014,  
551-557].

29           Este de asemenea de mare interes studiul proprietăților de auto-asamblare a  
moleculilor de porfirină, care crează arhitecturi supramoleculare caracterizate de înaltă  
31           ordine a morfologiei, texturii și topografiei stratului subțire, ce poate influența performanța  
gradului de inhibare a coroziunii [K. S. Lokesh, M. de Keersmaecker, A. Adriaens, “*Self-  
33           assembled films of porphyrins with amine groups at different positions: Influence of  
their orientation on the corrosion inhibition and the electrocatalytic activity*”,  
35           Molecules, 17, 2012, 7824-7842] Pe de altă parte, inhibitorii de coroziune sustenabili,  
aparținând chimiei verzi, cum sunt porfirinele, se bucură de mare interes datorită noilor  
37           restricții 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  
39           mild steel corrosion*”, Applied Surface Science, 289, 2014, 478-486].

41           Cercetările efectuate până în prezent sunt focalizate pe obținerea de structuri  
biomimetice de porfirine, similare cu porfirinele naturale și pe obținerea de multistraturi subțiri  
mixte depuse pe diferite suprafețe prin metodele consacrate: drop-casting [M. Vaida, M.  
43           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*”,  
45           in NANOCON 2017: 9<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials, Brno, Czech  
Republic, 2017, 372-377], imersare [G. Fagadar-Cosma, E. Fagadar-Cosma,  
47           “*Electrochemical studies on 5,10,15,20-tetrakis(4-pyridyl)-21H,23H-porphine and its*

<b>Zn(II) complex”, Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia, 1, 2009, 143-151],</b>	1
polimerizarea electrochimică, evaporarea termică în vid, tehnicile Langmuir - Blodgett sau	
Langmuir-Schaefer și depunerile cu laser (PLD) [A-V. Birdeanu, M. Birdeanu, E. Fagadar-	3
<b>Cosma, “Corrosion protection characteristics of ceramics, porphyrins and</b>	
<b>hybrid/ceramics porphyrins, deposited as single and sandwich layers, by pulsed laser</b>	5
<b>deposition (PLD)”, Journal of Alloys and Compounds, 706, 2017, 220-226] și (MAPLE).</b>	
Dezavantajele procedeelelor cunoscute sunt: porozitate ridicată a filmelor, aderență	7
și proprietăți mecanice scăzute, neuniformitatea stratului subțire realizat, toxicitate ridicată,	
temperaturi mari de aplicare.	9
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	11
biomimetic, cum este un derivat porfirinic, deasupra filmului de oxid pseudo-binar	
influențează porozitatea și organizarea uniformă a acestuia pe suprafața oțelului și poate	13
ajuta la creșterea gradului de inhibare a coroziunii.	
Prezenta invenție folosește pentru prima dată filme subțiri hibride formate dintr-un	15
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	17
eficiență ridicată pentru protecția oțelului împotriva coroziunii.	
Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este de a reduce, cu peste 81...95%,	19
viteza de coroziune a oțelului în medii agresive acide de HCl 0,1 M prin aplicarea cu ajutorul	
tehnicii laser PLD a bi-straturilor protectoare pe bază de ZnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> sau ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> și (Zn-3OH-	21
TrisDMeOPP) metaloporfirină.	
Soluția tehnică pentru realizarea filmului de tip sandwich cu efect de inhibare a	23
coroziunii oțelului constă în realizarea, în prima etapă a unui strat inhibitor de oxid pseudo-	
binar de ZnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> sau ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> iar în etapa a doua a unui film de 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-	25
tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn, care realizează uniformitatea filmului mixt, aderența	
și continuitatea, prin realizarea structurilor supramoleculare.	27
Utilizarea filmului dublu de oxid pseudo-binar/Zn-porfirină ca material de acoperire,	
pentru protecția anticorozivă a oțelului are o serie de avantaje cum ar fi:	29
- realizarea în condiții constante, de mare precizie a filmelor prin depunere PLD;	
- realizarea la un preț de cost scăzut: porfirina și oxizii pseudo-binari se folosesc în	31
cantități foarte mici;	
- calitatea uniformă, continuă și aderența multistratului realizat;	33
- scăderea porozității filmului prin adsorbția Zn-porfirinei în porii oxizilor pseudo-binari;	
- stabilitatea bună a straturilor componente ale filmului;	35
- realizarea unei eficiențe de inhibare a coroziunii cuprinsă între 81...95% față de	
oțelul netratat.	37
Se dau în continuare câteva exemple de realizare a unor multistraturi de oxid pseudo-	
binar/Zn-porfirină pentru protecția anticorozivă a oțelului.	39
Viteza de coroziune a fost determinată prin tehnici electrochimice: monitorizarea	
potențialului electrodului în circuit deschis (fig. 2), curbe de polarizare și reprezentarea Tafel	41
(fig. 3). 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	43
curbelor Tafel și determinarea potențialului de coroziune a curenților de coroziune și a	
vitezei de coroziune (tabelul 1).	45

# RO 133276 B1

1 *Parametrii electrochimici a procesului de inhibare a coroziunii în mediu acid,*  
3 *HCl 0,1 M, de către electrozii de oțel modificați prin depunere PLD de straturi*  
5 *de oxizi pseudo-binari și Zn porfirine*

Tabelul 1

Filme subțiri dublu strat depuse prin PLD	E (1 = 0) (mV)	Rp ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$\beta_{\alpha}$ (mV)	$\beta_{\text{c}}$ (mV)	vcorr (mm/an)	IE (%)
OL	-415,3	49,66	1,1176	271,6	-396,5	13,11	-
ZnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (h)/Zn-3OH-TrisDMeOPP	-430,9	97,29	0,2077	57,1	-70,0	2,428	81,47
ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (h)/Zn-3OH-TrisDMeOPP	-428,9	99,68	0,1909	56,2	-85,2	2,232	82,97
ZnTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (c)/Zn-3OH-TrisDMeOPP	-443,8	168,09	0,0549	51,1	-79,3	0,643	95,09
ZnV <sub>2</sub> O <sub>6</sub> (c)/Zn-3OH-TrisDMeOPP	-443,6	113,95	0,0820	51,5	-79,0	0,959	92,68

## Exemplul 1

17 În prima etapă de realizare a dublului strat protector se realizează depunerea filmului  
19 de oxid pseudo-binar ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (5 mg de oxid pseudo-binar pentru o suprafață de 30 cm  
21 probă electrod oțel), obținut la rândul său prin metodele hidrotermală și prin coprecipitare,  
23 pe oțelul (X10CrMoVNb9-1) prin tehnica PLD folosind un dispozitiv Ekspla SL212P/SH/FH  
25 Nd: YAG laser combinat cu o camera vidată. Parametrii caracteristici pentru oxizii pseudo-  
27 binari sunt: timpul de depunere pentru un strat de 60 s, pulsurile de energie de  $E_p = 50$  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-porfirină pentru  
aceeași suprafață de 30 cm proba electrod oțel), cu parametrii caracteristici: timpul de  
depunere pentru un strat de 30 s, pulsurile de energie de  $E_p = 10$  mJ, durata pulsurilor de  
150 ps la frecvența de 10 Hz. Distanța de la lentile la suprafața probei este de 171 mm.

29 Rezistența la coroziune a oțelului protejat cu dublul strat a fost îmbunătățită prin  
31 adsorbția materialului organic, Zn-metaloporfirină pe suprafața oxizilor. În aceste condiții  
33 viteza de coroziune a oțelului este de 0,643 mm/an pentru ZnTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (obținut prin copreci-  
35 pitare)/(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<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (obținut prin metoda  
hidrotermală)/(Zn-3OH-TrisDMeOPP), ceea ce înseamnă o scădere cu 81,47% față de oțelul  
netratat.

## Exemplul 2

37 În aceleași condiții ca la exemplul 1, dar depunerea primului strat s-a realizat folosind  
39 ca oxid pseudo-binar ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Viteza de coroziune a oțelului în aceste condiții este de  
2,23 mm/an pentru ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (obținut prin metoda hidrotermală)/(Zn-3OH-TrisDMeOPP) ceea  
ce înseamnă o scădere cu 82,97% față de oțelul neprotejat și o viteză de coroziune a oțelului  
41 de 0,959 mm/an pentru ZnV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (obținut prin coprecipitare)/(Zn-3OH-TrisDMeOPP), ceea ce  
înseamnă o scădere cu 92,68% față de oțelul netratat.

# RO 133276 B1

## Revendicări

1. Material pentru inhibarea coroziunii suprafețelor metalice în medii acide pe bază de oxizi pseudo-binari și metalo-porfirine, **caracterizat prin aceea că**, este compus dintr-un prim strat din oxizi pseudo-binari selectați dintre  $ZnTa_2O_6$  sau  $ZnV_2O_6$  și un al doilea strat din 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn, fiecare strat având o grosime cuprinsă între 73...80 nm, respectiv 36...53 nm, materialul astfel obținut având o eficiență de inhibare a coroziunii între 81...95%. 3 5 7
2. Procedeu de obținere a metalo-porfirinei cu structura definită în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, se obține 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinatul de zinc folosind un exces de  $ZnCl_2$ , într-un raport molar între  $ZnCl_2$  și porfirina bază de 10:1, porfirina bază corespunzătoare dizolvându-se în tetrahidrofuran și încălzindu-se până la reflux sub agitare energetică și continuă, la această soluție adăugându-se, prin picurare,  $ZnCl_2$  dizolvată în metanol și refluxând amestecul de reacție timp de 40 min, produsul rezultat al reacției fiind obținut în urma extracției repetate cu cantități mici de  $CH_2Cl_2$ , extractele organice fiind puse împreună și spălate de cinci ori cu apă distilată, procesul fiind urmat de separare și uscare pe  $Na_2SO_4$  anhidru, produsul final fiind recristalizat din  $CH_2Cl_2$ . 9 11 13 15 17
3. Procedeu de depunere a straturilor prin tehnica PLD folosind un dispozitiv laser Nd:YAG combinat cu o cameră vidată, **caracterizat prin aceea că**, primul strat de oxid pseudo-binar selectat dintre  $ZnTa_2O_6$  sau  $ZnV_2O_6$  se obține în următoarele condiții: distanța de la lentile la suprafața probei de 171 mm, timpul de depunere pentru un strat 60 s, pulsurile de energie  $E_p = 50$  mJ, durata pulsurilor 150 ps la frecvența de 10 Hz. 19 21 23
4. Procedeu de depunere a straturilor prin tehnica PLD folosind dispozitivul menționat în revendicarea 3, **caracterizat prin aceea că**, filmul de 5-(3-hidroxi-fenil)-10,15,20-tris(3,4-dimetoxi-fenil)-porfirinat de Zn se obține utilizând 5 mg de Zn-porfirină pentru o suprafață de 30 cm<sup>2</sup> de electrod de oțel, parametrii specifici fiind timpul de depunere pentru un strat de 30 s și pulsuri de energie  $E_p = 10$  mJ. 25 27

(51) Int.Cl.

C23F 11/12 (2006.01);

C23C 4/134 (2016.01)

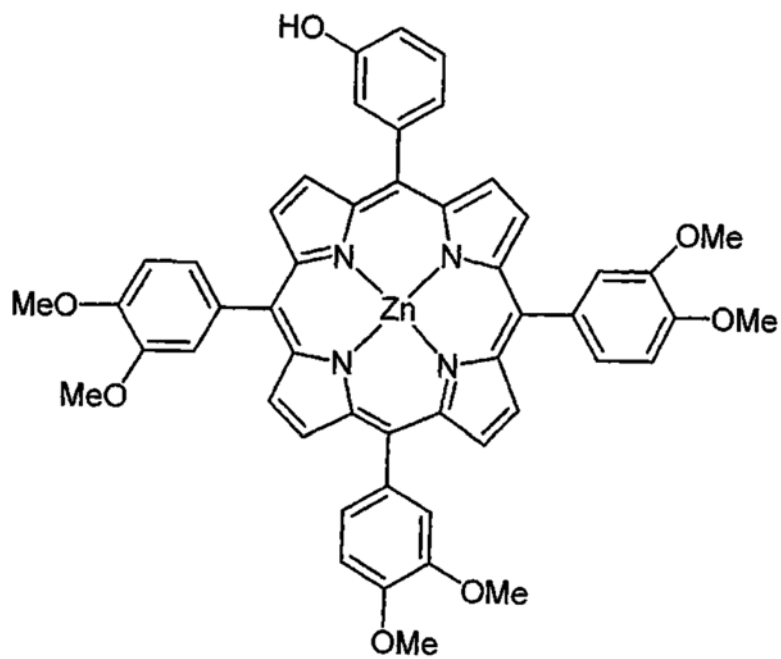


Fig. 1

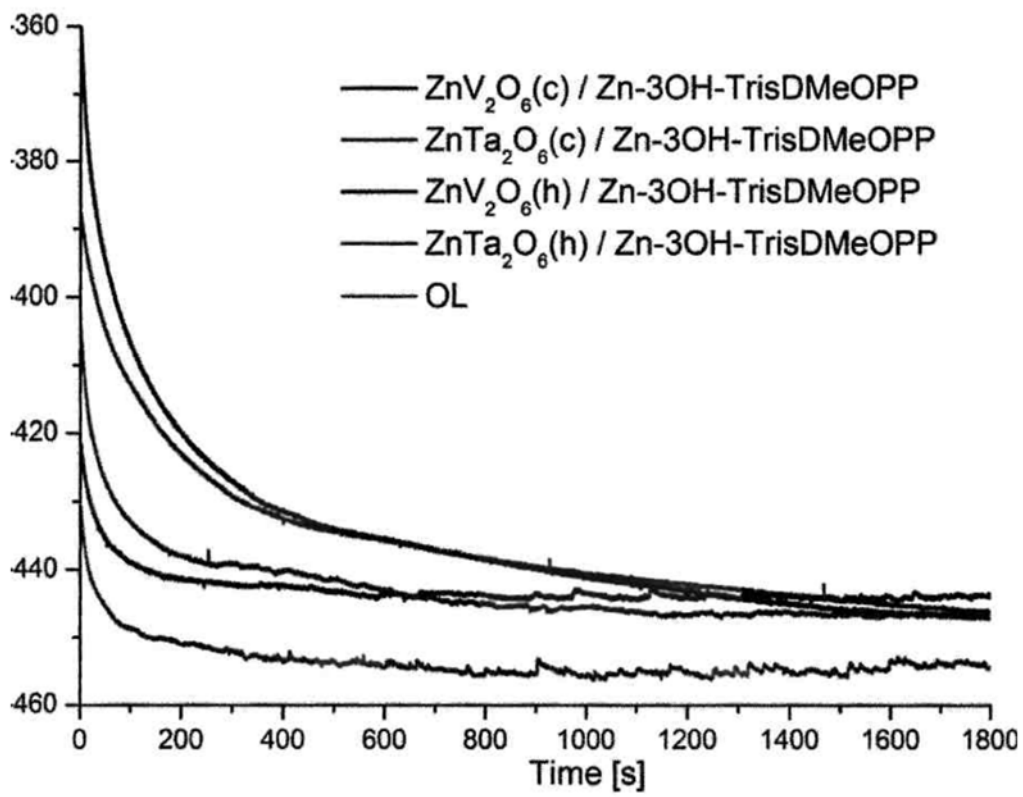


Fig. 2

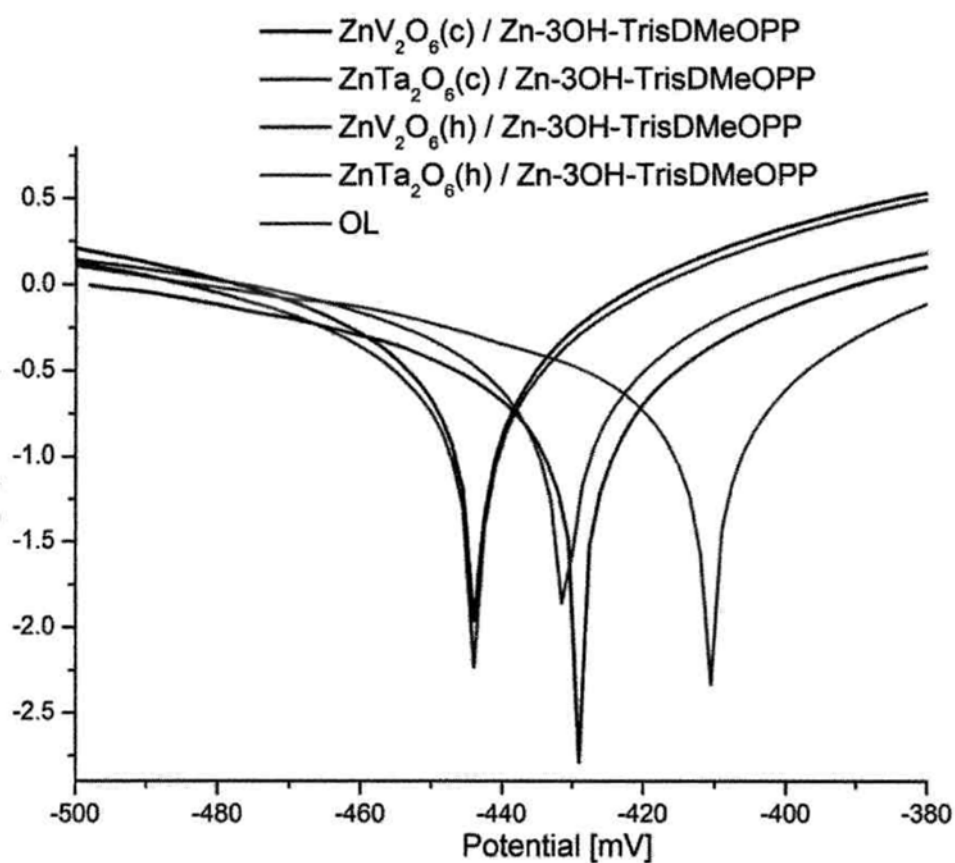


Fig. 3

