



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 01043**

(22) Data de depozit: **02.11.2010**

(41) Data publicării cererii:
29.06.2012 BOPI nr. 6/2012

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ "ILIE MURGULESCU", SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **PIRVU CRISTIAN, STR. CĂRĂBUȘULUI NR.28, BL.145, AP.107, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DEMETRESCU IOANA, STR. CONSTANTIN DIȘESCU NR. 35BIS, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MINDROIU MIHAELA, BD. IULIU MANIU NR.148, BL.G, SC.2, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **POPESCU SIMONA, STR. PORUMBACU NR.9, BL.31, SC.2, AP.61, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **CORA VASILESCU, STR. LOTRIOARA NR.5, BL.V31, SC.C, AP.113, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DROB SILVIU IULIAN, STR. RÂUL DOAMNEI NR.5, BL.C4, SC.D, AP.140, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **PROCEDEU CURAT DE OBTINERE ACOPERIRI MULTISTRAT, PROTECTOARE ÎMPOTRIVA COROZIUNII**

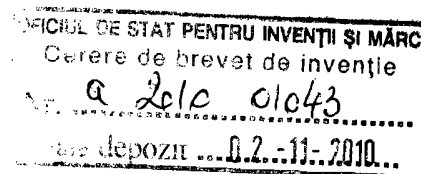
(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de acoperire a suprafeței oțelului carbon cu mai multe straturi compozite organice-anorganice, netoxice, pe bază de zinc și polipirol, în scopul măririi rezistenței la coroziune a oțelului. Procedeu conform invenției constă într-o primă depunere electrochimică, în baia de zincare, a unui strat de zinc cu grosimea cuprinsă între 10...12 μm, urmată de depunerea stratului de polipirol folosind electropoli-

merizarea potențiostatică a unei soluții de tartrat de sodiu 0,1 M, în care s-a adăugat pirol ca monomer, de puritate > 98%, într-o concentrație de 0,5 M, și apă deionizată Mili-Q, durata de electropolimerizare fiind de 20 min la un potențial de lucru cuprins între 2,4...2,8 V.

Revendicări: 2
Figuri: 5





DESCRIEREA INVENȚIEI

PROCEDEU CURAT DE OBTINERE ACOPERIRI MULTISTRAT, PROTECTOARE ÎMPOTRIVA COROZIUNII

Această invenție se referă la depunerea de acoperiri compozite, multistrat pe suprafața oțelului carbon, în scopul îmbunătățirii rezistenței la coroziune a acestuia. Aceste compozite sunt obținute prin electrodepunerea unui film de Polipirol pe suprafața oțelului carbon acoperit anterior cu zinc.

Până în prezent acoperirile protectoare de zinc s-au utilizat cu o pasivare suplimentară de cromați [A.M. Rocco, T.M.C. Nogueira, R.A. Simão, W.C. Lima, Surface and Coatings Technology 179 (2004) 135-144]. Stratele de cromați reprezintă o soluție eficientă privind stabilitatea lor în timp și rezistența ridicată la coroziune dar au inconvenientul că eliberează ioni de Cr^{6+} și Cr^{3+} , elemente toxice atât pentru mediu cât și pentru sănătatea omului, restricționate de legislația europeană de mediu [Directiva 95/2002/EC, Directiva 96/2002/EC, QP2011 Astec Standard].

Prezenta invenție propune obținerea unui complex anorganic - organic prin acoperirea stratului de protecție ce conține Zinc cu un strat organic de Polipirol. Acest concept are la bază efectul barieră, prin care suprafața metalului este izolată de mediul corosiv și interacțiunile dintre metal și agenții corosivi sunt diminuate prin obținerea unui strat dens pe suprafața oțelului carbon care elimină complet efectul nociv al cromaților utilizați până acum.

De asemenea stratul organic de Polipirol pe lângă efectul protector creează și o mai bună aderență a acoperirilor ulterioare: grund, vopsea, lacuri, etc.

Polipirolul este o substanță netoxică, prietenoasă mediului, stabilă și ușor de sintetizat. Proprietățile acoperirilor cu polipirol depind de parametrii de sintetizare și de aceea uneori pot avea dezavantajul că sunt poroase.

Soluția originală propusă constă în obținerea unor noi sisteme de acoperiri multistrat cu rezistență ridicată la coroziune. Noile acoperiri multistrat funcționează ca strat pasiv rezistent la coroziune și ca strat barieră în calea ionilor corosivi din mediu. Acestea sunt acoperiri compozite pe bază de Zinc și pe bază de Polipirol depuse electrochimic în straturi succesive (Fig. 1).



Fig. 1. Reprezentarea schematică a noii acoperiri compozite, multistrat, pe bază de Zinc și Polipirol

Depunerea stratului de Zinc

Stratul de Zinc a fost obținut prin depunere electrochimică din baie de zincare.

Acoperirea obținută a fost lucioasă, uniformă, fără rugozități sau pori, aderentă la metalul de bază (oțel carbon) și cu o grosime de 10-12 μm .

Depunerea stratului de Polipirol

Soluția de electropolimerizare

Soluția de electropolimerizare a constat din soluție de tartrat de sodiu 0,1M în care s-a adăugat Pirol într-o concentrație de 0,5M. Tartratul de sodiu este un compus pasivant care stopează oxidarea zincului și favorizează creșterea stratului protector de Polipirol. Pirolul, ca monomer (Merck de puritate >98%) a fost păstrat la rece iar soluțiile au fost preparate cu apă deionizată Milli-Q.

Procedeu de depunere

Depunerea filmelor de polimer s-a făcut prin electropolimerizare:

- potențiostatică timp de 20 minute, la diverse valori ale potențialului impus;
- potențiodinamică pe un domeniu de potențial de 0 – 2,5V cu un număr diferit de cicluri de polarizare.

S-a utilizat un potențiostat Autolab PGSTAT 302N și o celulă cu trei electrozi: electrodul de referință Ag/AgCl/KCl, un electrod de auxiliar de platină și electrodul de lucru constând în proba de oțel preacoperit cu zinc.

Acoperirile multistrat Zinc / Polipirol obținute au fost caracterizate după cum urmează:

- electrochimic - prin trasarea curbelor de polarizare lineară Tafel (care furnizează

valorile potențialului și curentului de coroziune) și a curbelor de polarizare ciclică;

- microscopic - prin microscopie electronică de baleiaj (SEM).

Se prezintă în continuare 7 exemple de obținere a acoperirilor de Polipirol.

Exemplul 1. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare

potențiostatică la potențial de +2 V, pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- Substrat: Oțel / Zn
- Potențial impus: +2 V
- Timp de polimerizare: 20 minute.

Din compararea comportării sistemului Oțel / Zinc / Polipirol (obținut prin electropolimerizare) față de sistemul Oțel / Zn se observă o modificare a valorilor potențialului de coroziune spre valori mai pozitive, dovedind îmbunătățirea calităților de protecție anticorozivă în prezența Polipirolului. Această concluzie este confirmată și de scăderea densității curentului de coroziune la acest potențial de polimerizare a Pirolului (Tabelul 2).

Tabel 2. Stabilitatea sistemului Oțel / Zn / Polipirol apreciată din parametrii curbelor de polarizare Tafel în soluție de NaCl 3% (potențial de electropolimerizare de +2 V)

Parametrii de coroziune	Sistem de acoperire	
	Oțel / Zn	Oțel / Zn / Polipirol depus potențiostatic
$E_{\text{coroziune}} \text{ (mV)}$	-988	-506
$i_{\text{coroziune}} \text{ (}\mu\text{A/cm}^2\text{)}$	60,83	20,11

Exemplul 2. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare

potențiostatică la potențial de +2,2 V, pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- Substrat: Oțel / Zn
- Potențial impus: +2,2 V
- Timp de polimerizare: 20 minute.

Din Tabelul 3 se observă că potențialul de coroziune al oțelului carbon protejat cu noua acoperire se deplasează spre valori electropozitive, ca rezultat al protecției oferite de acoperire; curentul de coroziune al oțelului zincat este redus de 4 ori în prezența acoperirii de Polipirol electropolimerizat la potențialul de 2,2 V.

Tabel 3. Stabilitatea sistemului Oțel / Zn / Polipirol apreciată din parametrii curbelor de polarizare Tafel în soluție de NaCl 3% (potențial de electropolimerizare de +2,2 V)

Parametrii de coroziune	Sistem de acoperire	
	Oțel / Zn	Oțel / Zn / Polipirol depus potențiostatic
$E_{\text{coroziune}}$ (mV)	-988	-432
$i_{\text{coroziune}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	60,83	15,4

Exemplul 3. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare potențiostatică la potențial de +2,4 V, pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- Substrat: Oțel / Zn
- Potențial impus: +2,4 V
- Timp de polimerizare: 20 minute.

Acoperirea cu Polipirol obținut prin electropolimerizare la potențialul de +2,4 V are efecte și mai bune asupra comportării oțelului zincat conducând la o înnobilare a potențialului de coroziune și reducerea de 6 ori a curentului de coroziune (Tabelul 4).

Tabel 4. Stabilitatea sistemului Oțel / Zn / Polipirol apreciată din parametrii curbelor de polarizare Tafel în soluție de NaCl 3% (potențial de electropolimerizare de +2,4 V)

Parametrii de coroziune	Sistem de acoperire	
	Oțel / Zn	Oțel / Zn / Polipirol depus potențiostatic
$E_{\text{coroziune}}$ (mV)	-988	-395
$i_{\text{coroziune}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	60,83	9,79

Imaginea SEM a suprafeței stratului de Polipirol depus potențiostatic la +2,4 V pe substratul de oțel zincat prezintă o acoperire omogenă și compactă, cu structură globulară de câțiva microni (Fig. 2).

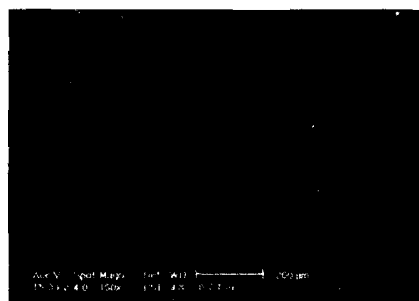


Fig. 2. Imaginea SEM a filmului de Polipirol depus potențiostatic la +2,4 V, pe suprafața electrodului de oțel zincat

Exemplul 4. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare

potențiostatică la potențial de +2,6 V, pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- Substrat: Oțel / Zn
- Potențial impus: +2,6 V
- Timp de polimerizare: 20 minute.

Sistemul Oțel / Zinc / Polipirol obținut prin electropolimerizare la +2,6 V este caracterizat de un potențial de coroziune electropozitiv și un curent de coroziune foarte mic ca urmare a acțiunii protectoare a Polipirolului.

Tabel 5. Stabilitatea sistemului Oțel / Zn / Polipirol apreciată din parametrii curbelor de polarizare Tafel în soluție de NaCl 3% (potențial de electropolimerizare de +2,6 V)

Parametrii de coroziune	Sistem de acoperire	
	Oțel / Zn	Oțel / Zn / Polipirol dupus potențiostatic
$E_{\text{coroziune}}$ (mV)	-988	-283
$i_{\text{coroziune}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	60,83	5,47

Exemplul 5. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare

potențiostatică la potențial de +2,8 V, pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- Substrat: Oțel / Zn
- Potențial impus: +2,8 V
- Timp de polimerizare: 20 minute.

Electropolimerizarea Polipirolului la potențialul de +2,8 V îmbunătățește și mai mult rezistența la coroziune a acoperirii multistrat, reducând de aproximativ 14 ori curentul de coroziune și înnobilând foarte mult potențialul de coroziune.

Tabel 6. Stabilitatea sistemului Oțel / Zn / Polipirol apreciată din parametrii curbelor de polarizare Tafel în soluție de NaCl 3% (potențial de electropolimerizare de +2,8 V)

Parametrii de coroziune	Sistem de acoperire	
	Oțel / Zn	Oțel / Zn / Polipirol dupus potențiostatic
$E_{\text{coroziune}}$ (mV)	-988	-201
$i_{\text{coroziune}}$ ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	60,83	4,24

Exemplul 6. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare potențiodinamică (10 cicluri de polarizare), pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- domeniul de potențial: 0 – 2,5 V
- număr de cicluri de polarizare: 10
- viteza de scanare: 0,05 V/s
- pasul de scanare: 0,00244 V

În cazul sistemului Oțel / Zinc / Polipirol obținut prin electropolimerizare anodică în condiții potențiodinamice la un număr de 10 cicluri de polarizare, viteza de coroziune este $58,12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, apropiată de cea a oțelului zincat deoarece acoperirea de Polipirol a prezentat pori.

Exemplul 7. Obținerea acoperirii de Polipirol prin electropolimerizare potențiodinamică (30 cicluri de polarizare), pe substrat de Oțel / Zn

Parametrii utilizați au fost:

- domeniul de potențial: 0 – 2,5 V
- număr de cicluri de polarizare: 30
- viteza de scanare: 0,05 V/s
- pasul de scanare: 0,00244 V

Polipirolul obținut prin electropolimerizare anodică în condiții potențiodinamice la un număr de 30 cicluri de polarizare a conferit substratului Oțel / Zn o rezistență la coroziune (curent de coroziune de $53,33 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) mai bună decât cea obținută în cazul polarizării de 10 cicluri, dar mai scăzută decât în cazul polarizării potențiostatice.

Imaginea SEM a suprafeței stratului de Polipirol depus potențiodinamic la un număr de 30 cicluri de polarizare pe suprafața electrodului de oțel zincat prezintă o acoperire neomogenă (Fig. 3), explicând rezistența mai scăzută a acestei acoperiri.

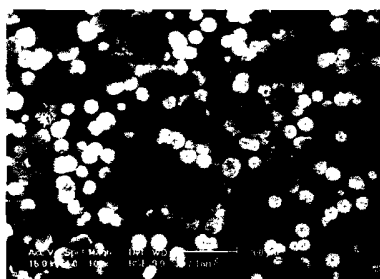


Fig. 3. Imaginea SEM a filmului de Polipirol depus potențiodinamic (30 cicluri) pe suprafața electrodului de oțel zincat.

Din exemplele de mai sus rezultă că eficiența protectoare cea mai bună s-a obținut pentru acoperirile multistrat la care Polipirolul a fost obținut prin electropolimerizare potențiostatică la potențiale cuprinse între +2,4 V și +2,8 V. Figurile 4 și 5 care prezintă comparativ valorile potențialelor de coroziune (Fig. 4) și valorile curenților de coroziune (Fig. 5) pentru acoperirile multistrat Zinc / Polipirol obținute prin electropolimerizarea potențiostatică a Pirolului la diverse valori de potențial ilustrează foarte clar constatarea de mai sus.

În concluzie soluția originală propusă constă în electrodepunerea unei acoperiri de Polipirol pe substrat de oțel zincat, prin electropolimerizare potențiostatică, la potențiale de la +2,4 V până la +2,8 V, timp de 20 minute. Soluția de electropolimerizare a constat din soluție de tartrat de sodiu 0,1M în care s-a adăugat Pirol într-o concentrație de 0,5M.

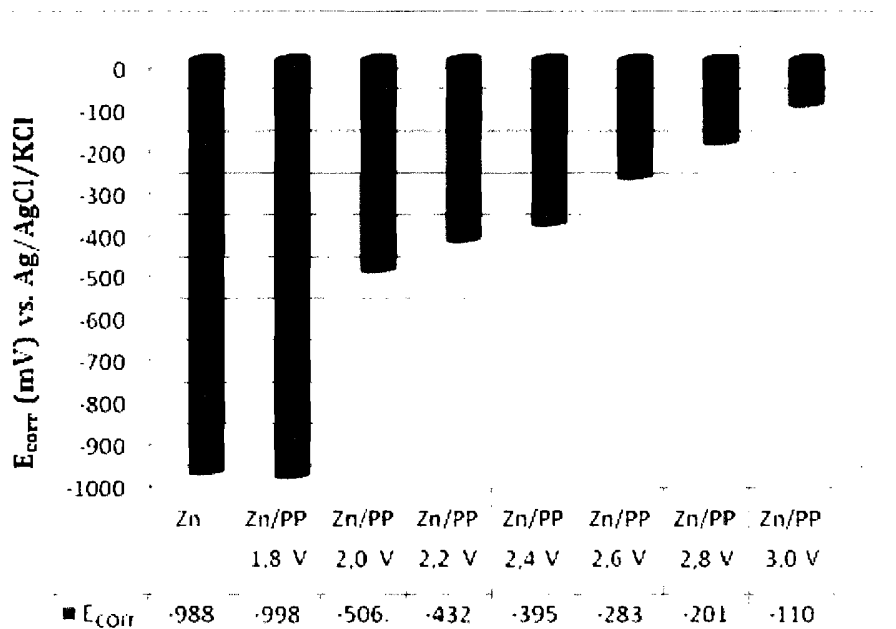


Fig. 4 Valorile potențialelor de coroziune pentru acoperirile multistrat Zinc / Polipirol obținute prin electropolimerizarea potențiostatică a Polipirolului la diverse valori de potențial

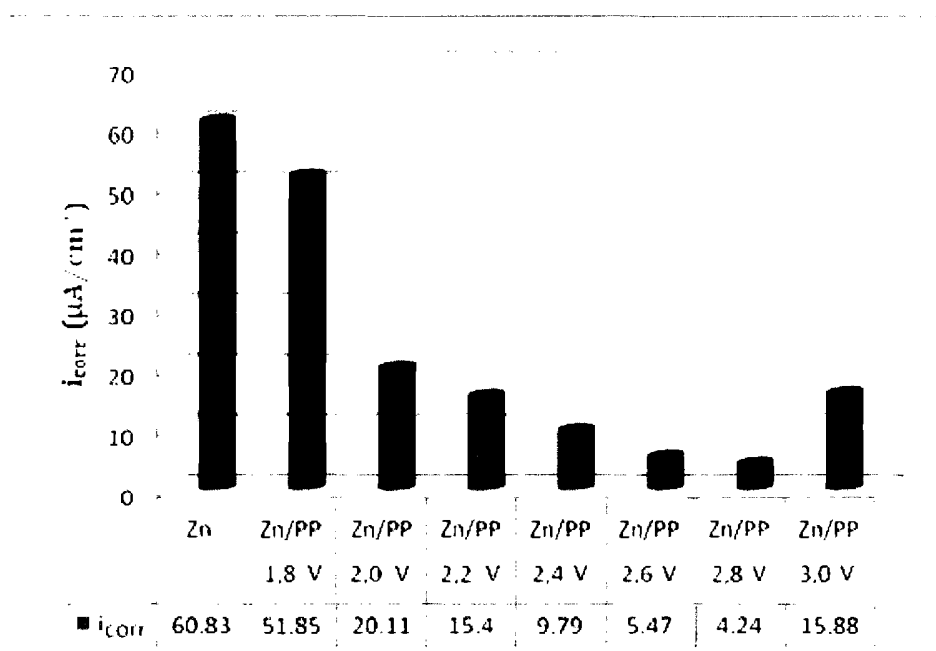


Fig. 5 Valorile curenților de coroziune pentru acoperirile multistrat Zinc / Polipirol obținute prin electropolimerizarea potențiostatică a Polipirolului la diverse valori de potențial

REVENDICĂRI

1. Acoperiri multistrat anorganic – organic, Zinc / Polipirol electrodepuse pe suport de Oțel carbon în scop de protecție anticorosivă.
2. Procedeu curat, electrochimic de realizare acoperiri protectoare împotriva coroziunii pe bază de Polipirol, obținut prin electropolimerizare pe substrat de Oțel carbon / Zinc.