



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO  
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE  
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102015000085656
Data Deposito	21/12/2015
Data Pubblicazione	21/06/2017

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	D	5	08

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	D	127	18

Titolo

RIVESTIMENTO ANTICORROSIVO E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO

## RIVESTIMENTO ANTICORROSIVO E METODO PER IL SUO OTTENIMENTO

### DESCRIZIONE DI INVENZIONE INDUSTRIALE

A NOME: INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

### AMBITO DELL'INVENZIONE

L'invenzione è relativa a un rivestimento per la protezione da corrosione interstiziale di superfici di titanio come flange o altri equipaggiamenti utilizzati in ambienti elettrolitici fortemente aggressivi quali ad esempio celle di elettrolisi di acido cloridrico.

### ANTECEDENTI DELL'INVENZIONE

La corrosione interstiziale in campo elettrochimico è un fenomeno ben noto. Esso si verifica quando equipaggiamenti di celle elettrolitiche, ad esempio di celle cloro-alcali, realizzati in titanio o leghe di titanio vengono a contatto con soluzioni contenenti ioni cloruro.

Il fenomeno della corrosione interstiziale è maggiormente problematico nelle celle di elettrolisi di acido cloridrico. L'elettrolisi di acido cloridrico è un processo elettrochimico che sta acquistando crescente interesse in quanto l'acido cloridrico è il tipico sottoprodotto di tutti i maggiori processi industriali di utilizzazione del cloro: l'aumento delle capacità produttive degli impianti di moderna concezione comporta la formazione di rilevanti quantità di acido cloridrico la cui collocazione sul mercato presenta significative difficoltà. L'elettrolisi dell'acido cloridrico, tipicamente condotta in celle elettrolitiche a due comparti separati da una membrana a scambio ionico, porta alla formazione di cloro al comparto anodico, che può essere riciclato a monte dando luogo ad un ciclo sostanzialmente chiuso, praticamente privo di impatto ambientale. I materiali di costruzione del comparto anodico devono essere in grado di resistere a un ambiente fortemente aggressivo determinato dalla combinazione di acidità, cloro umido e polarizzazione anodica; a tal fine per i materiali di costruzione si predilige l'impiego di metalli valvola quali titanio, niobio e zirconio, tra i quali il titanio opzionalmente legato è

quello di uso più comune per ragioni di costo e facilità di lavorazione. È diffuso ad esempio l'impiego di leghe di titanio contenenti nickel, cromo e piccole quantità di metalli nobili come rutenio e palladio, quale ad esempio la lega AKOT® commercializzata da Kobe Steel. Gli anodi sui quali si realizza l'evoluzione anodica di cloro sono ad esempio costituiti da un substrato di metallo valvola quale una lega di titanio, rivestito con un opportuno catalizzatore in grado di abbassare la sovratensione della scarica anodica di cloro, in genere costituito da una miscela di ossidi di titanio e rutenio. Lo stesso tipo di rivestimento è anche utilizzato per proteggere dalla corrosione alcuni componenti del comparto anodico non interessati all'evoluzione di cloro, in particolare nelle zone che possono costituire interstizi soggetti a ristagno di elettrolita. La mancanza di un sufficiente ricambio di elettrolita può in effetti portare a una discontinuità locale dello strato di passivazione deputato a proteggere il metallo valvola, innescando fenomeni di corrosione tanto più pericolosi quanto più localizzati su piccole aree. Un esempio di zone di cella soggette alla corrosione interstiziale è costituito dalle flange perimetrali dei due comparti anodico e catodico, sulle quali vengono tipicamente assemblate guarnizioni di tenuta. Nei casi più favorevoli riscontrati nella pratica industriale, leghe di titanio rivestite con formulazioni catalitiche a base di ossidi di rutenio e titanio possono garantire un funzionamento continuo in impianti di elettrolisi di acido cloridrico compresi tra 24 e 48 mesi, prima che insorgano problemi di corrosione che portano alla perdita di tenuta degli elementi di cella nella zona di flangia. Il problema della protezione delle superfici di titanio presenti come equipaggiamento in processi cloro-soda a membrana è affrontato ad esempio in EP0397114. EP0397114 descrive l'applicazione di una struttura monostrato comprendente particelle di un metallo del gruppo del platino o un suo ossido disperse in una matrice di polimero fluorurato in un rapporto volumetrico di 1:2. Il polimero fluorurato ha, nella soluzione proposta da EP0397114, la funzione di legante nel quale sono disperse le particelle

elettricamente conduttive. In questo tipo di struttura a sé stante la continuità elettrica tra le particelle catalitiche è povera. La conseguenza della mancanza di continuità elettrica è la mancata instaurazione del meccanismo di passivazione e quindi della protezione del substrato di titanio. Nella struttura a sé stante descritta in EP0397114, in più, la quantità di polimero non può essere diminuita in quanto la stabilità meccanica della struttura stessa verrebbe a mancare. Ai fini di migliorare la competitività dei processi industriali di elettrolisi dell'acido cloridrico, dove l'ambiente di reazione è molto più aggressivo rispetto a quello di celle cloro-alcali, si rende necessario incrementare ulteriormente il tempo di vita utile di questi componenti.

#### SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Vari aspetti della presente invenzione sono enunciati nelle rivendicazioni annesse.

Sotto un aspetto, l'invenzione è relativa a un rivestimento anticorrosivo per substrati di metallo valvola o loro leghe che comprende almeno uno strato passivante e almeno uno strato di polimero idrofobico applicato su detto almeno uno strato passivante, detto almeno uno strato passivante comprendente una miscela di almeno un ossido di almeno un metallo del gruppo del platino e almeno un ossido di metallo valvola, detto almeno uno strato passivante avente una porosità parzialmente occlusa da detto almeno uno strato di polimero idrofobico applicato su detto almeno uno strato passivante. Gli inventori hanno infatti riscontrato che un rivestimento anticorrosivo comprendente due strati, uno passivante e ancorato al substrato ed uno idrofobico, ancorato a sua volta al primo strato passivante, produce un ostacolo effettivo alla penetrazione negli interstizi di liquido corrosivo. La struttura a due strati sopradescritta, inoltre, ha l'ulteriore vantaggio che in caso di danneggiamento o rimozione dello strato polimerico, la superficie di substrato rimane protetta dal primo strato passivante che ne prolunga la vita.

In una forma di realizzazione, il rivestimento anticorrosivo comprende 2-8 g/m<sup>2</sup> di detto polimero idrofobico.

In una forma di realizzazione, lo strato di polimero idrofobico del rivestimento anticorrosivo secondo l'invenzione ha un angolo di contatto con l'acqua maggiore di 97°. Gli inventori hanno sorprendentemente osservato che le proprietà idrorepellenti di taluni polimeri, quali ad esempio politetrafluoroetilene (PTFE), sono sufficienti a impedire la penetrazione di sostanze corrosive negli interstizi. Contrariamente al normale uso come anticorrosivo dell'arte nota, che è dell'ordine di millimetri, il film polimerico applicato sul primo strato passivante secondo l'invenzione è molto sottile, nell'ordine di pochi micron.

In una forma di realizzazione, il polimero idrofobico è un polimero fluorurato.

In una forma di realizzazione, il polimero fluorurato è politetrafluoroetilene (PTFE).

In una forma di realizzazione, almeno un ossido di almeno un metallo del gruppo del platino è un ossido di rutenio e almeno un ossido di metallo valvola è un ossido di tantalio.

In una forma di realizzazione il rivestimento secondo l'invenzione ha lo strato passivante contenente un carico di metallo nobile espresso come rutenio metallico compreso tra 1 e 4 g/m<sup>2</sup>.

In una forma di realizzazione il rivestimento secondo l'invenzione è applicato ad un substrato di titanio o lega di titanio.

In una forma di realizzazione il rivestimento è applicato a una flangia di titanio o lega di titanio di un elettrolizzatore, opzionalmente di un elettrolizzatore di acido cloridrico.

Sotto un altro aspetto, l'invenzione è relativa a un metodo per la preparazione di un rivestimento anticorrosivo come sopra descritto che comprende i seguenti stadi simultanei o successivi:

- applicazione di una soluzione di composti di rutenio e tantalio a un substrato di metallo valvola in una o più mani, con successiva decomposizione termica dopo ciascuna mano a una temperatura compresa tra i 450 e 550 °C per un tempo compreso tra i 5 e i 20 minuti e un trattamento termico finale di 1-3 ore a una temperatura compresa tra i 450 e i 500 °C fino a ottenimento di detto strato passivante;

- applicazione di una sospensione acquosa di polimero (fluorurato) in una o più mani, con successiva essiccazione a una temperatura compresa tra 40 e 80 °C per un tempo compreso tra i 5 e 20 minuti dopo ciascuna mano e trattamento termico finale a una temperatura compresa tra 300 e 360 °C per un tempo compreso i 5 e 15 minuti.

Sotto un altro aspetto, l'invenzione è relativa a un metodo di adeguamento di flange di celle elettrochimiche comprendente la deposizione di un rivestimento anticorrosivo come sopra descritto.

#### DESCRIZIONE DELLE FIGURE

Figura 1 mostra un'immagine al microscopio elettronico a scansione (SEM/EDAX) di un campione preparato secondo l'esempio 1 con relativa indicazione dei profili di concentrazione degli elementi presenti. Con "PTFE" è indicato il profilo di concentrazione del fluoro, interamente attribuibile alla presenza di PTFE.

I seguenti esempi sono inclusi per dimostrare forme di realizzazione particolari dell'invenzione, la cui attuabilità è stata abbondantemente verificata all'interno dell'intervallo di valori rivendicato. Dovrà essere apprezzato dal tecnico del ramo che le composizioni e le tecniche descritte negli esempi seguenti rappresentano composizioni e tecniche di cui gli inventori hanno riscontrato il buon funzionamento nella pratica dell'invenzione; tuttavia, il tecnico del ramo dovrà, alla luce della presente descrizione, apprezzare che molti cambiamenti possono essere apportati alle forme di realizzazione specifiche divulgate ottenendo ancora un risultato simile o analogo senza discostarsi dallo scopo dell'invenzione.

## ESEMPIO 1

Una lastra di lega AKOT<sup>®</sup> di titanio di dimensione 50 mm x 50 mm è stata sgrassata con acetone in bagno di ultrasuoni e decapata in HCl al 20% all'ebollizione per 15 minuti.

Una soluzione passivante è stata ottenuta miscelando RuCl<sub>3</sub> al 20% in peso e TaCl<sub>5</sub> a 50 g/l in acido cloridrico al 10%.

La soluzione passivante è stata applicata per pennellatura in 4-5 mani con asciugatura a 50 °C per 10 minuti e trattamento termico di decomposizione a 500 °C per 5 minuti dopo ciascuna mano, fino all'ottenimento di un deposito di ossidi di tantalio e rutenio con un carico complessivo di rutenio di circa 3 g/m<sup>2</sup>. Al termine del processo di decomposizione termica, la lastra è stata sottoposta a un successivo ciclo termico di 2 ore a 500 °C.

Una sospensione di PTFE-31JR (60% in peso) della Du Pont-Mitsui Fluorochemicals Company, Ltd. è stata diluita con acqua deionizzata e applicata in tre cicli di pennellatura e susseguente essiccamento a 60 °C per 8 minuti dopo ogni mano con trattamento termico finale di 15 minuti a 370 °C per una carico totale di PTFE di 6 g/m<sup>2</sup>. Il campione così prodotto, identificato con 1, è stato caratterizzato al microscopio elettronico, la composizione dello strato passivante è indicata in tabella 1 con riferimento alla figura 1.

Tabella 1

Composti	% in peso
PTFE	6.24
Ru	43.61
Ti	0.62
Ta	49.53

In particolare il profilo del Fluoro identifica la presenza del PTFE e dimostra che il PTFE è penetrato all'interno dello strato passivante. Questa penetrazione, permessa dalla fisiologica porosità dello strato passivante, aumenta considerevolmente l'adesione fra lo strato polimerico e lo strato passivante.

#### CONTROESEMPIO 1

Una lastra di lega AKOT<sup>®</sup> di titanio di dimensione 50 mm x 50 mm è stata sgrassata con acetone in bagno di ultrasuoni e decapata in HCl al 20% all'ebollizione per 15 minuti.

Una soluzione passivante è stata ottenuta miscelando RuCl<sub>3</sub> al 20% in peso e TaCl<sub>5</sub> a 50 g/l in acido cloridrico al 10%.

La soluzione passivante è stata applicata per pennellatura in 4-5 mani con asciugatura a 50 °C per 10 minuti e trattamento termico di decomposizione a 500 °C per 5 minuti dopo ciascuna mano, fino all'ottenimento di un deposito di ossidi di tantalio e rutenio con un carico complessivo di rutenio di circa 3 g/m<sup>2</sup>. Al termine del processo di decomposizione termica, la lastra è stata sottoposta a un successivo ciclo termico di 2 ore a 500 °C. Il campione così prodotto è stato identificato con C1.

#### ESEMPIO 2

I due campioni 1 e C1 sono stati sottoposti a un test di corrosione che simula le condizioni di corrosione interstiziale che possono verificarsi sulle flange di elettrolizzatori per la produzione di cloro o in altre zone schermate. La prima serie di campioni è stata immersa in un volume noto di HCl al 20% in peso a 45 °C sotto corrente di azoto, per simulare condizioni di ristagno di elettrolita. Al termine del test di 80 ore la soluzione è stata analizzata per determinare la concentrazione di cromo e nickel rilasciati dal substrato. I risultati sono riportati in tabella 2.

Tabella 2

# campione	Tipo	Cromo	Nichel
1	RuTa + PTFE	0.024	0.05
C1	RuTa	0.1	0.25

La precedente descrizione non intende limitare l'invenzione, che può essere utilizzata secondo diverse forme di realizzazione senza per questo discostarsi dagli scopi e la cui portata è univocamente definita dalle rivendicazioni allegate.

Nella descrizione e nelle rivendicazioni della presente domanda la parola "comprendere" e le sue variazioni quali "comprendente" e "comprende" non escludono la presenza di altri elementi, componenti o stadi di processo aggiuntivi.

La discussione di documenti, atti, materiali, apparati, articoli e simili è inclusa nel testo al solo scopo di fornire un contesto alla presente invenzione; non è comunque da intendersi che questa materia o parte di essa costituisca una conoscenza generale nel campo relativo all'invenzione prima della data di priorità di ciascuna delle rivendicazioni allegate alla presente domanda.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Enrico Ramunni

Intellectual Property Manager

## RIVENDICAZIONI

1. Rivestimento anticorrosivo per substrati di metallo valvola o loro leghe che comprende almeno uno strato passivante e almeno uno strato di polimero idrofobico applicato su detto almeno uno strato passivante, detto almeno uno strato passivante comprendente una miscela di almeno un ossido di almeno un metallo del gruppo del platino e almeno un ossido di metallo valvola, detto almeno uno strato passivante avente una porosità parzialmente occlusa da detto almeno uno strato di polimero idrofobico applicato su detto almeno uno strato passivante.
2. Il rivestimento secondo la rivendicazione 1 comprendente 2-8 g/m<sup>2</sup> di detto polimero idrofobico.
3. Il rivestimento secondo la rivendicazione 1 o 2 ove detto almeno uno strato di polimero idrofobico ha un angolo di contatto con l'acqua maggiore di 97°.
4. Il rivestimento secondo le rivendicazioni 1-3 ove detto polimero idrofobico è un polimero fluorurato.
5. Il rivestimento secondo una delle rivendicazioni precedenti ove detto polimero fluorurato è politetrafluoroetilene.
6. Il rivestimento secondo la rivendicazione 1 ove detto almeno un ossido di almeno un metallo del gruppo del platino è un ossido di rutenio e detto almeno un ossido di metallo valvola è un ossido di tantalio.
7. Il rivestimento secondo le rivendicazioni 1-4 ove detto strato passivante contiene un carico di metallo nobile espresso come rutenio metallico compreso tra 1 e 4 g/m<sup>2</sup>.
8. Il rivestimento secondo una delle rivendicazioni precedenti ove detto substrato è titanio o lega di titanio.
9. Il rivestimento secondo la rivendicazione 8 ove detto substrato di titanio o lega di titanio è una flangia di un elettrolizzatore.

10. Metodo per la preparazione di un rivestimento anticorrosivo secondo una delle rivendicazioni da 1 a 9 che comprende i seguenti stadi simultanei o successivi:

- applicazione di una soluzione di composti di rutenio e tantalio a un substrato di metallo valvola in una o più mani con asciugatura e decomposizione termica dopo ciascuna mano a una temperatura compresa tra i 450 e 550 °C per un tempo compreso tra i 5 e i 20 minuti e un trattamento termico finale di 1-3 ore a una temperatura compresa tra i 450 e i 500 °C fino a ottenimento di detto strato passivante;

- applicazione di una sospensione acquosa di polimero idrofobico in una o più mani, con essiccazione a una temperatura compresa tra 40 e 80 °C per un tempo compreso tra i 5 e 20 minuti dopo ciascuna mano e trattamento termico finale a una temperatura compresa tra 300 e 360 °C per un tempo compreso i 5 e 15 minuti.

11. Metodo di adeguamento di flange di celle elettrochimiche comprendente la deposizione di un rivestimento anticorrosivo come descritto nelle rivendicazioni da 1 a 9.

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Enrico Ramunni

Intellectual Property Manager

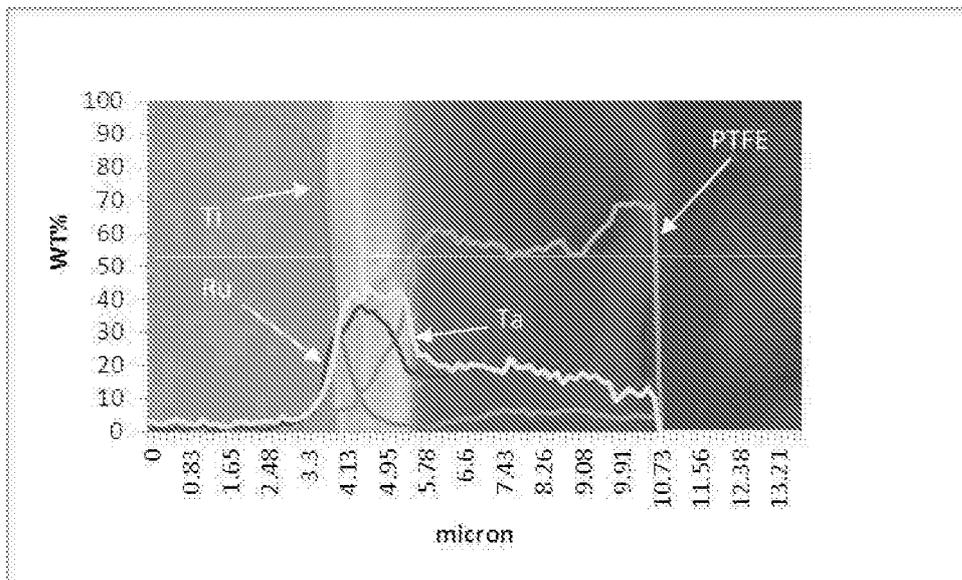


Fig. 1

INDUSTRIE DE NORA S.p.A.

Enrico Ramunni

Intellectual Property Manager