



**UNIVERSITATEA “DUNĂREA DE JOS” DIN GALAȚI  
FACULTATEA DE ȘTIINȚE ȘI MEDIU  
SPECIALIZAREA: INGINERIE INDUSTRIALĂ  
DEPARTAMENTUL DE CHIMIE, FIZICĂ ȘI MEDIU**

## **REZUMAT TEZĂ DE DOCTORAT**

**CONTRIBUȚII LA STUDIUL INFLUENȚEI FACTORILOR  
DE MEDIU  
ASUPRA UNOR OBIECTE DE PATRIMONIU**

**Conducător de doctorat:**

**Prof. univ. dr. fiz. Constantin Gheorghieș**

**Doctorand:**

**Petrica T. Hagioglu**

**Galați - 2011**

ROMÂNIA  
MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI  
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

Strada Domnească nr. 47, cod poștal 800008  
Galați, România  
E-mail: rectorat@ugal.ro



Tel.: (+4) 0336-130.109; 0336-130.108; 336-130.104  
Fax: (+4) 0236 - 461.353  
www.ugal.ro

25819/03.10.2011

Către

Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că în data de 09.12.2011, ora 9<sup>30</sup>, în sala FORINFO a Facultății de Științe și Mediu, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: “CONTRIBUȚII LA STUDIUL INFLUENȚEI FACTORILOR DE MEDIU ASUPRA UNOR OBIECTE DE PATRIMONIU”, elaborată de domnul/doamna HAGIOGLU PETRICA, în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Inginerie industrială.

Comisia de doctorat are următoarea componență:

- Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Puiu-Lucian GEORGESCU  
Decan – Facultatea de Științe și Mediu  
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.fiz. Constantin GHEORGHIES  
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- Referent 1:** Prof.univ.dr.chim. Ion SANDU  
Universitatea “Al.I.Cuza” din Iași
- Referent 2:** Prof.univ.dr.ing. Laurențiu SLĂTINEANU  
Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din Iași
- Referent 3:** Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC  
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- Referent 4:** Prof.univ.dr.ing. Viorel PĂUNOIU  
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECTOR,  
Prof.dr.ing. Viorel MÎNZU



SECRETAR DOCTORAT,  
Ing. Luiza AXINTE

*(Handwritten signature)*

În perioada 01 octombrie 2007 -01 octombrie 2011, pe parcursul Programului de pregătire universitară avansată, doctoranda a efectuat studiile doctorale în domeniul Inginerie industrială (Facultatea de Mecanică), respectiv Departamentul de Chimie, Fizică și Mediu (Facultatea de Științe și Mediu). Cercetările experimentale din această teză de doctorat au fost efectuate în cadrul Universității „Dunărea de Jos” din Galați, la Institutul de Cercetare al Companiei Arcelor Mittal Galați (Combinatul Siderurgic) și la Universitatea Ben- Gurion din Negev, Beer –Sheva, Israel, Departamentul de Inginerie a Materialelor, unde au fost realizate investigațiile XRD și XPS/ESCA, pentru probele metalice expuse la coroziune accelerată în medii corozive diferite.

## **MULȚUMIRI**

Mulțumesc domnului prof. univ. dr. fiz. Constantin Gheorghieș, stimat și deosebit dascăl, care mi-a făcut onoarea de a mă accepta ca doctorand, și de a mă îndruma și sprijini cu profesionalism, tact didactic și pedagogic în parcurgerea pașilor obligatorii pentru realizarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc conducerii și cadrelor didactice de la Facultatea de Științe și Mediu, Departamentul de Chimie, Fizică și Mediu care m-au ajutat și m-au susținut în munca pe care am desfășurat-o pentru această lucrare.

Mulțumiri și recunoștință doamnei prof. univ. dr. chim. Geta Cârâc, pentru sfaturile, observațiile, încurajările și prietenia cu care m-a înconjurat. Sunt onorată, pentru că distinsa d-nă prof. m-a ajutat la efectuarea cercetării, fără de care, nu ar fi fost posibilă finalizarea acestei teze de doctorat.

De asemena, mulțumesc doamnei ing. Atena Bârlădeanu, doamnei chim. Madylena Costin, precum și domnișoarelor dr. fiz. Alina Mihaela Cantaragiu și ing. drd. Zinaida Doni, care m-au ajutat și m-au susținut în munca pe care am desfășurat-o pentru această lucrare.

Mulțumesc conducerii și cadrelor didactice de la Facultatea de Mecanică, și în mod deosebit domnului prof. univ. dr. ing. Alexandru Epureanu, domnului prof. univ. dr. ing. Viorel Păunoiu, domnului prof. univ. dr. ing. Scarpete Dan și domnului prof. univ. dr. ing. Ion Crudu, care au avut încredere în mine și mi-au călăuzit pașii în acest frumos și vast domeniu, pentru sfaturile și încurajările primite în toți acești ani, pentru realizarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc cadrelor didactice de la Facultatea de Metalurgie și Știința Materialelor și în mod deosebit, domnului prof. univ. dr. ing. Marian Bordei și domnului conf. univ. dr. Gheorghe Florea, pentru deosebitul ajutor primit pe parcursul elaborării acestei lucrări.

Mulțumesc domnului prof. Ilie Zamfir directorul Bibliotecii “V.A. Urechia “ din Galați, întregului colectiv și în mod deosebit, colectivului de la secția “Referințe Internet”, care m-au ajutat și mi-au pus la dispoziție programele și informațiile necesare pentru lucrare.

De asemenea, mulțumesc conducerii și colectivului Institutului de Cercetare al Companiei Arcelor Mittal Galați (Combinatul Siderurgic), în mod special domnului ing. Radu Boiciuc și doamnei ing. Adriana Preda, pentru frumoasa colaborare și ajutorul primit la investigarea materialelor și obiectelor metalice ce au fost expuse la coroziune accelerată în vederea realizării acestei lucrări.

Mulțumesc domnului prof. Cristian Dragoș Căldăraru, director al Muzeului de Istorie din Galați și d-lui Cornel Moraru, restaurator la secția metale, care m-au încurajat și m-au ajutat cu obiecte metalice și literatură de specialitate pentru realizarea acestei teze de doctorat.

Mulțumesc domnului dr. ing. Strul Moisa, de la Universitatea Ben- Gurion din Negev, Beer –Sheva, Israel, șef al Departamentului de Inginerie a Materialelor, care a răspuns cu promptitudine și amabilitate la colaborare, m-a ajutat cu mult profesionalism la realizarea investigațiilor XRD și XPS/ESCA pentru probele metalice expuse la coroziune accelerată în medii corozive diferite.

Mulțumesc prietenei mele Nadia Hoshi (medic) din Tokyo, Japonia, care m-a ajutat, m-a susținut moral și m-a încurajat mereu, pentru ca să finalizez cu bine această lucrare.

Mulțumiri și recunoștință bunului și distinsului meu prieten, Rafael Manory din Melbourne (Elsternwick), Australia, care m-a sprijinit moral, m-a sfătuit cu sinceritate, mi-a acordat foarte multă încredere și care, cu mult tact pedagogic și profesionalism m-a îndrumat, mi-a făcut observații atunci când am greșit, mi-a împărtășit din experiența sa de viață și din vasta lui carieră de cercetare științifică. M-a ajutat ca să am încredere în mine și să duc la bun sfârșit această lucrare pe care o iubesc foarte mult.

Mulțumiri, iubire și recunoștință fiicei mele Mihaela, pentru înțelegere, sprijin moral, prietenie, căldură sufletească și devotament, care mi-au fost de mare ajutor, pentru finalizarea acestor studii doctorale și căreia, îi dedic această teză de doctorat.

Îi mulțumesc lui Dumnezeu pentru că m-a ajutat să încep și să termin cu bine această lucrare și de asemenea, pentru tot ce am realizat în viață până acum.

Recunoștință veșnică,

părinților mei Teodor și Domnica și fratelui meu Anton HAGIOGLU

Și nu în ultimul rând, iubire și recunoștință țării și poporului român, Bisericii Ortodoxe Române, cadrelor didactice și nedidactice din Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați și din Învățăământul românesc, care m-au călăuzit, îndrumat și format ca persoană și specialist.



**MOTTO :**

**“Acolo este țara mea. Și neamul meu cel românesc,  
acolo eu să mor aș vrea, acolo vreau eu să trăiesc ! “**  
*(Țara mea, de Ioan Nenițescu 1854 – 1901)*

**Cu recunoștință,  
Petrica T. Hagioglu**

## CUPRINS

	Rezumat	Teză
ABREVIERI ȘI SIMBOLURI.....	-	6
LISTA CU FIGURI.....	-	7
LISTA CU TABELE.....	-	13
INTRODUCERE.....	10	15
<b>1 STADIUL ACTUAL PRIVIND FACTORII DE MEDIU CARE ACȚIONEAZĂ ASUPRA OBIECTELOR DE PATRIMONIU.....</b>	<b>14</b>	<b>21</b>
1.1. Influența factorilor de mediu.....	--	21
1.2. Măsurile de prevenire și combatere a poluării.....	-	26
1.3. Concluzii.....	-	29
<b>2 CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU.....</b>	<b>14</b>	<b>30</b>
2.1. Definiție și scop.....	-	30
2.2. Necesitatea studierii acțiunii unor factori de mediu asupra obiectelor de patrimoniu.....	-	33
<b>3 CONSIDERAȚII CU PRIVIRE LA COROZIUNE A OBIECTELOR METALICE DE PATRIMONIU.....</b>	<b>15</b>	<b>35</b>
3.1. Aspecte generale.....	-	35
3.2. Factori de influență și degradare.....	-	37
3.3. Măsurile de protecție a obiectelor metalice împotriva coroziunii..	-	38
3.3.1. Necesitatea întrebuițării protecției anticorozive.....	-	38
3.3.2. Metode de protecție anticorozivă.....	-	38
3.4. Tehnici de conservare a obiectelor metalice.....	-	41
3.5. Concluzii.....	-	43
<b>4 METODE ELECTROCHIMICE UTILIZATE ÎN CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA UNOR OBIECTE DE PATRIMONIU.....</b>	<b>16</b>	<b>44</b>
4.1. Introducere.....	-	44
4.2. Studii de coroziune prin tehnici electrochimice pentru obiectele	16	47

de patrimoniu.....		
4.3. Evaluarea vitezei de coroziune.....	-	50
4.4. Aspecte cinetice ale vitezei de coroziune.....	-	52
4.5. Metode neelectrochimice de investigare a suprafețelor metalice.....	-	54
4.6. Concluzii.....	-	56
<b>5 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EVALUAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE ACCELERATĂ A UNOR MATERIALE METALICE SI OBIECTE DE PATRIMONIU.....</b>	17	57
5.1. Comportarea aliajului Cu- Zn (tombac).....	17	57
5.1.1. Obiectivele cercetării și realizări.....	17	57
5.1.2. Rezultate experimentale.....	17	57
5.1.3. Rezultate și discuții.....	18	59
5.2. Experimente privind comportarea unor obiecte metalice (Cu, Al, alamă) expuse testelor de coroziune în medii corozive agresive.....	22	66
5.2.1. Obiectivele cercetării.....	22	66
5.2.2. Rezultate experimentale.....	-	66
5.2.3. Rezultate și discuții.....	22	68
5.3. Comportarea la coroziune accelerată în diferite medii agresive a unor obiecte metalice din argint, alamă și fier.....	30	78
5.3.1. Obiectivele cercetării.....	30	78
5.3.2. Rezultate experimentale.....	-	79
5.3.3. Rezultate și discuții.....	30	81
5.4. Comportarea la coroziune în zăpadă a unor monede confeționate din argint, cupru și bronz.....	35	97
5.5. Concluzii.....	37	100



<b>6</b>	<b>CERCETĂRI PRIVIND TEHNICILE DE CURĂȚAREA ȘI EVALUARE A COROZIUNII LA MONEDE ȘI PIESE NUMISMATICE.....</b>	<b>38</b>	<b>102</b>
	6.1. Obiectivele cercetării.....	38	102
	6.2. Materiale utilizate în studiul experimental.....	38	103
	6.2.1. Evaluarea inițială a pieselor.....	38	103
	6.2.2. Evaluarea pieselor prin cântărire.....	-	104
	6.3. Tehnici de curățare a pieselor numismatice.....	38	105
	6.3.1. Curățarea mecanică.....	-	105
	6.3.2. Curățare cu ultrasunete.....	38	105
	6.3.3. Curățare prin metoda chimică.....	39	106
	6.3.4. Evaluarea comportării electrochimice a pieselor numismatice.....	40	108
	6.4. Rezultate și discuții.....	40	108
	6.4.1. Evaluarea restaurării pieselor prin tehnica de curățare cu ultrasunete.....	40	108
	6.4.2. Evaluarea restaurării pieselor prin curățare mecanică.....	41	109
	6.4.3. Evaluarea restaurării pieselor prin curățare chimică.....	41	109
	6.5. Ealuare experimentală a medaliei aniversare și a cunii de argint.....	-	110
	6.6. Concluzii.....	41	115
<b>7</b>	<b>CERCETĂRI PRIVIND PROCESUL DE COROZIUNE A MONEDELOR ȘI PIESELOR NUMISMATICE.....</b>	<b>42</b>	<b>116</b>
	7.1. Evaluarea electrochimică a suprafețelor metalice.....	42	116
	7.2. Măsurători de polarizare liniară (LP).....	43	118
	7.2.1. Polarizarea liniară în soluție de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5N pentru monede.....	46	122
	7.2.2. Curbe de polarizarea liniară în electrolit H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N pentru monede.....	47	123
	7.2.3. Curbe de polarizarea liniară în electrolit salin NaCl 0,5 N pentru monede.....	47	124

7.3. Concluzii.....	48	125
<b>8 STUDIU COMPARATIV AL MATERIALELOR ȘI OBIECTELOR METALICE EXPUSE LA COROZIUNE ACCELERATĂ ÎN MEDII AGRESIVE DIFERITE.....</b>	<b>49</b>	<b>126</b>
8.1. Testul de coroziune accelerată cu căldură umedă continuă.....	49	126
8.2. Testul de coroziune accelerată cu ceață salină.....	50	127
8.3. Testul de coroziune accelerată în soluție salină NaCl 3,5 %.....	52	131
8.4. Testul de coroziune accelerată în soluții acide 2N.....	53	132
8.5. Concluzii.....	55	135
<b>9 CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE.....</b>	<b>56</b>	<b>137</b>
9.1. Concluzii generale.....	56	137
9.2. Contribuții originale.....	57	138
9.3. Direcții viitoare de cercetare.....	59	141
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>60</b>	<b>142</b>

## INTRODUCERE

Mutațiile climatice care au apărut de-a lungul secolelor, prin acțiunea factorilor de mediu (umiditatea, oxigenul, microorganismele, poluarea etc.), au produs o creștere a degradării obiectelor de patrimoniu. *Obiectele de patrimoniu* au o importanță inestimabilă confirmând identitatea națională, continuitatea unui popor într-un spațiu geografic dat.

Patrimoniul cultural național cuprinde bunuri imobile, formate din: clădiri, operă de arhitectură, construcții și terenuri cu valoare arheologică, istorică, antropologică etc., precum și bunuri mobile care au valoare deosebită din punct de vedere istoric, documentar, artistic, științific, lingvistic etc. Conservarea și restaurarea unor obiecte metalice de patrimoniu, constituie o direcție prioritară, ce permite afirmarea identității și autenticității de neam și țară.

Deoarece, coroziunea este un proces complex, ce contribuie la degradarea parțială ori, în anumite cazuri, ajungând la distrugerea totală a unor obiectelor metalice și nu numai, cercetările în această direcție au valoare considerabilă.

În consecință, prezenta teză de doctorat are drept scop prezentarea unor contribuții originale la studiul experimental, privind coroziunea și influența unor factori de mediu asupra unor obiecte metalice de patrimoniu. Factorii de influență ai procesului de coroziune sunt importanți de a fi studiați, pentru a se găsi modalități optime și eficiente de protecție anticorozivă.

### *Obiectivele tezei de doctorat*

Unele obiecte de patrimoniu sunt confecționate din metale diferite și sunt expuse sistematic intemperiilor atmosferice, fiind afectate în timp prin distrugere corozivă. Pentru a pune în evidență rezistența la coroziune, lucrarea de doctorat își propune studiul comportării la coroziune accelerată în medii corozive agresive variate, pentru materiale metalice din care sunt confecționate unele obiecte de patrimoniu și de asemenea, obiecte și piese numismatice:

- studiul comportării materialelor metalice și a unor obiecte metalice confecționate din argint, cupru, aliaje (alame Cu-Zn (tombac galben); alame Cu-Ni-Zn, bronz), expuse la coroziune accelerată în diferite medii corozive: căldură umedă continuă, ceață salină,

soluție salină NaCl 3,5 %, soluție de acid acetic 2N, soluție de acid sulfuric 2N, soluție de acid azotic 2N și soluție de acid clorhidric 2N și expunerea la coroziune în zăpadă.

- studierea vitezei și rezistenței la coroziune accelerată și produșii de coroziune formați;
- monitorizarea comportării la coroziune accelerată a materialelor și obiectelor metalice expuse la coroziune în medii agresive diferite;
- evaluarea prin microscopie electronică cu baleiere SEM, EDAX, prin difracție cu radiații X (XRD) și prin metoda spectroscopiei cu fotoelectroni XPS/ ESCA, a straturilor superficiale, a structurii cristaline și a produșilor de coroziune formați la suprafața probelor metalice expuse în diferite medii corozive agresive;
- evaluarea coroziunii la monede și piese numismatice confecționate din argint, cupru și bronz, prin tehnici de curățare (curățarea mecanică, curățarea cu ultrasunete și tehnici electrochimice);
- evaluarea electrochimică a comportării la coroziune, prin polarizare liniară în soluții acide și saline, pentru monedele confecționate din argint, cupru și bronz și analizați principalii parametri electrochimici: potențialul de coroziune  $E_{cor}$ , densitatea de coroziune  $i_{cor}$ , rezistența la polarizare  $R_p$  și viteza de coroziune  $V_{cor}$ .

Teza de doctorat este structurată în două părți principale: una de studiu documentar (capitolele 1 – 4 ) și alta de studii experimentale proprii (capitolele 5 – 9).

În prima parte a lucrării care cuprinde capitolele 1-4 sunt evidențiate aspecte privind conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu, măsuri de prevenire și combatere a efectelor factorilor de mediu asupra obiectelor, factorii care influențează coroziunea metalică și rezistența la coroziune.

În partea a doua a lucrării, care cuprinde capitolele 5-9 sunt prezentate rezultatele experimentale și interpretările datelor obținute.

Studiile experimentale analizează comportarea unor probe metalice diverse utilizate la confecționarea unor obiecte de patrimoniu, supuse la coroziune accelerată în medii agresive diferite, utilizând tehnicile de evaluare a caracteristicilor de bază pentru produșii de coroziune monitorizați pe suprafețele metalice.

De asemenea, s-au studiat tehnicile de curățare a monedelor și a unor piese numismatice prin expunerea lor în soluții de medii diferite; evaluarea comportării lor la coroziune, stabilirea unor modalități de conservare în timp a pieselor numismatice.

*Capitolul 1* prezintă factorii de mediu care acționează asupra obiectelor de patrimoniu. Sunt prezentate totodată și măsurile de prevenire și combatere a efectelor factorilor de mediu asupra obiectelor metalice de patrimoniu.

*Capitolul 2* este destinat prezentării conservării și restaurării obiectelor de patrimoniu. Sunt menționate principiile generale de acțiune și necesitatea studierii unor factori de mediu care acționează asupra obiectelor de patrimoniu.

*Capitolul 3* este destinat considerațiilor generale cu privire la coroziunea obiectelor metalice de patrimoniu, factorii care influențează coroziunea metalică, rezistența la coroziune și metode de protecție anticorozivă.

*Capitolul 4* se ocupă de metodele electrochimice utilizate în conservarea și restaurarea unor obiecte de patrimoniu.

*Capitolul 5* prezintă cercetările experimentale privind evaluarea comportării la coroziune accelerată a unor materiale metalice și obiecte de patrimoniu.

*Capitolul 6* tratează tehnicile de curățare și evaluare a coroziunii la monede și piese numismatice.

*Capitolul 7* prezintă procesul de coroziune a monedelor și pieselor numismatice.

*Capitolul 8* pune în evidență studiul comparativ al comportării materialelor și obiectelor metalice expuse la coroziune accelerată în medii agresive diferite.

*Capitolul 9* prezintă concluziile generale, contribuțiile originale rezultate din studiul propus, precum și direcțiile viitoare de cercetare.

#### **VALORIFICAREA REZULTATELOR TEZEI DE DOCTORAT**

În perioada stagiului de pregătire doctorală, rezultatele obținute din studiul influenței factorilor de mediu asupra unor obiecte de patrimoniu, autoarea a publicat: **2** articole în reviste științifice de specialitate recunoscute internațional (reviste de categoria A cotate **ISI**), **9** articole publicate în reviste de specialitate (reviste de categoria **BDI și B<sup>+</sup>**), **5** prezentări orale susținute la conferințe naționale și internaționale, **2** prezentări orale la simpozioane internaționale, postere prezentate în conferințe internaționale (**4**) și conferințe naționale (**1**). Pentru articolele publicate și colaborare deosebită la revista națională am obținut **1** diplomă (iunie **2010**) și **1** premiu (ianuarie **2008**).

## CAPITOLUL 1

### STADIUL ACTUAL PRIVIND ACȚIUNEA NOCIVĂ A UNOR FACTORI DE MEDIU ASUPRA UNOR OBIECTE DE PATRIMONIU

Datorită mutațiilor climatice care au apărut la sfârșitul secolului al XX-le prin acțiunea factorilor de mediu, umiditatea, existența sau absența oxigenului [17], atacul microorganismelor, poluarea etc., s-a produs o creștere a degradării obiectelor de patrimoniu, în mod deosebit a monumentelor de arhitectură și a celor naturale [18]. Se poate afirma [22] că cea mai mare responsabilitate pentru poluarea mediului o poartă omenirea, poluarea fiind rezultatul activității mai ales social – economice a acestora.

Din punct de vedere istoric [19], poluarea mediului a apărut odată cu omul, dar s-a dezvoltat și s-a diversificat pe măsură ce societatea umană a evoluat [20], ajungând azi una dintre cele mai importante preocupări ale specialiștilor din diferite domenii ale științei și tehnicii din întreaga lume pentru combaterea poluării [23].

Deoarece patrimoniul cultural național al unui popor cuprinde bunuri imobile, formate din clădiri, opere de arhitectură, construcții și terenuri [24] cu valoare arheologică, istorică, antropologică etc., și bunuri mobile care au valoare deosebită din punct de vedere istoric, documentar, artistic, științific, lingvistic etc., conservarea obiectelor de patrimoniu constituie o direcție prioritară, ce permite afirmarea identității și autenticității de neam și țară [21, 25].

## CAPITOLUL 2

### CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA OBIECTELOR DE PATRIMONIU

*Obiectele de patrimoniu* sunt bunurile care aparțin unei colectivități și care sunt administrate de guvernul statului, considerate bun public (latina literară - *patrimonium obiectus*). Arta și istoria aduc mărturie despre gradul de cultură și civilizație al celor care au trăit în spațiul românesc, precum și relațiile lor cu civilizația europeană. Colecții de obiecte diferite, cu semnificații la fel de diferite au fost consemnate încă din antichitate [1].

*Conservarea și restaurarea obiectelor de patrimoniu* a apărut ca necesitate de salvare a bunurilor care au valoare materială, științifică ori spirituală. Conservarea are caracter preventiv și creează condiții optime adecvate de păstrare a obiectelor de patrimoniu pe termen lung. Intervențiile efectuate la restaurare pot contribui incontestabil la salvarea, certificarea, identificarea, autentificarea obiectelor de patrimoniu sau muzeale, patrimoniale, particulare ori comerciale.

Conservarea, preocuparea de bază a cercetărilor actuale, însumează activități complexe de identificare, expertiză și restaurare cu cele mai moderne mijloace pentru protejarea bunurilor culturale de acțiunea factorilor de mediu (umiditatea, variația de temperatură, aerul, reziduuri industriale, lumina etc.) ori prin acțiunile umane.

Conservarea și restaurarea sunt două acțiuni strâns legate între ele, care implică cunoștințe aprofundate de tehnică interdisciplinară și mult tact științific. În majoritatea cazurilor, monumentele istorice, au caracter complex (arhitectura, pictura murală, sculptura în lemn și piatră, mobilier etc.) și există o diversitate de obiecte variind ca materiale și tehnici care necesită măsuri de conservare multiple și complexe. Cele mai multe mănăstiri românești vechi sunt în același timp monumente de arhitectură și patrimoniu de sculptură în piatră și în lemn, pictură, manuscrise, obiecte de metal etc. Pe lângă conservarea construcției în aceste cazuri, este necesară crearea unor condiții optime pentru păstrarea operelor de artă, a documentelor, manuscriselor și tuturor vestigiilor istorice.

Factorii de mediu influențează diferit integritatea obiectelor de patrimoniu, contribuind la degradarea sau în unele cazuri la distrugerea acestora totală. Este importantă și necesară studierea unor factori de mediu, fapt ce face și obiectul prezentei teze de doctorat. Se vor studia unele obiecte și materiale metalice, factorii de mediu corozivi și cauzele care duc la degradarea acestora, parțială sau totală [6, 7]. Teza de doctorat își aduce contribuția printr-o cercetare interdisciplinară (metode fizice, chimie, electrochimice, elemente de caracterizare mecanică și știința materialelor) și studiază îndeosebi comportarea unor obiecte și materiale metalice expuse la coroziune accelerată în medii corozive diferite. Totodată, lucrarea prezintă și studiul utilizării unor tehnici de conservare – restaurare pentru obiecte metalice, cum ar fi folosirea de ultrasunete sau metode combinate.

### **CAPITOLUL 3.**

#### **CONSIDERAȚII CU PRIVIRE LA COROZIUNEA OBIECTELOR METALICE DE PATRIMONIU**

Coroziune este un proces complex și reprezintă distrugerea parțială sau totală a materialelor metalice, de exemplu ca efect al unor reacții chimice și electrochimice cu mediul înconjurător. Coroziunea metalelor și aliajelor se datorează instabilității termodinamice a acestora, în raport cu forma lor oxidată [23]. Procesele de coroziune se pot clasifica după mai multe criterii: *coroziunea chimică*, *coroziunea electrochimică* (forma de coroziune cea mai intensă este cea atmosferică și cea marină, deoarece udarea și uscarea alternativă intensifică procesele chimice, prin atac pitting în prezența umidității condensate sau umidității saline, când se produc procese electrochimice: în zona anodică, în zona catodică, ori în soluții saturate de

oxigen) [35]; precum și *coroziunea microbiologică*, datorată activităților metabolice ale unor microorganisme și poate avea loc în medii ce conțin oxigen, pentru microorganismele aerobe, ori în medii fără oxigen, pentru microorganismele anaerobe.

#### **CAPITOLUL 4**

### **METODE ELECTROCHIMICE UTILIZATE ÎN CONSERVAREA ȘI RESTAURAREA UNOR OBIECTE DE PATRIMONIU**

Caracterul electrochimic general al metalelor și aliajelor utilizate la confecționarea obiectelor de patrimoniu este o măsură directă a tendinței acestora de a forma ioni în soluție, conform reacției:



după A. Volta și N. M. Bechetov. Metalele sunt organizate în raport cu valorile potențialelor standard în seria *potențialelor electrochimice* [23]. Referitor la *proprietățile optice* se poate afirma că metalele sunt total opace, nu permit trecerea luminii, chiar dacă sunt în foițe subțiri. Datorită puterii de reflexie a luminii, metalele cu suprafață netedă și neoxidată prezintă luciul metalic caracteristic, iar magneziul și aluminiul păstrează luciul și în stare de pulbere. Majoritatea metalelor în stare compactă reflectă aproape în întregime toate radiațiile din domeniul vizibil (400 – 700 nm) și sunt alb - argintii (Ag, Pb, Ni etc.) ori alb cenușii (Be, Ge,  $\alpha$  – Sn) [55].

Fenomenele de coroziune ale materialelor și obiectelor metalice la confecționarea obiectelor de patrimoniu, sunt procese complexe și apar sub diferite forme, fiind favorizate de mulți factori, motiv pentru care, o clasificare riguroasă a tuturor fenomenelor nu este pe deplin posibilă, între diferite clase existând unele întrepătrunderi.

#### **4.2. STUDII DE COROZIUNE PRIN TEHNICI ELECTROCHIMICE PENTRU OBIECTELE DE PATRIMONIU**

Tehnicile de restaurare și conservarea sunt foarte complexe. Metodele mecanice, chimice și electrochimice sunt întrebuințate la conservarea și restaurarea obiectelor metalice, cu aplicații destul de variate, pentru protecția anticorozivă a suprafețelor. Criteriile de conservare sunt extinse, pot fi combinate tratamentele electrochimice, care prezintă un control decisiv sau se poate opta pentru control potențiostatic, cu tehnicile tradiționale de conservare a obiectelor metalice [58, 59].

Cu tehnicile de investigare electrochimice se stabilesc parametrii cineticii în procesele de electrod, pe baza modificării programate a interfeței *metal/electrolit*. Metodele electrochimice pot fi clasificate după modificare a unei variabile în metode potențiostatice (potențial controlat);



galvanostatice (curent controlat) sau după variabila urmărită: cronoamperometrie, voltametrie (curent), cronopotențiometrie (potențial), spectroscopie electronică de impedanță etc.

- Viteza de coroziune a suprafețelor metalice se poate determina prin diferite metode electrochimice (amintite mai sus) prin parametrii caracteristici și diagrame, care redau dependența unor mărimi (curent, potențial) în sistemele studiate, precum și prin metode neelectrochimice (SEM, XRD, ESCA etc.) care contribuie semnificativ la edificarea comportamentului la coroziune a suprafețelor metalice.
- Metodele electrochimice, prin tehnica polarizării liniare (LP), sunt accesibile studiului coroziunii obiectelor metalice de patrimoniu și oferă informații utile pentru conservarea sau restaurarea acestora.
- Se apreciază astfel gradul de rezistență a materialelor metalice comparând comportarea acestora în contact cu mediul agresiv, variabil, pe durate de timp determinate.

## CAPITOLUL 5

### CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EVALUAREA COMPORTĂRII LA COROZIUNE ACCELERATĂ A UNOR MATERIALE METALICE SI OBIECTE DE PATRIMONIU

#### 5.1. COMPORTAREA ALIAJULUI CU- Zn (TOMBAC)

##### 5.1.1. Obiectivele cercetării și realizări

Comportarea la coroziune a probelor din aliajul Cu-Zn (tombac galben) a fost studiată prin teste de coroziune accelerată în diferite medii: *căldură umedă continuă (a)*, *ceață salină (b)* și *soluție salină NaCl 3,5 % (c)*. Viteza și rezistența la coroziune a probelor se modifică în funcție de natura mediilor corozive testate. Testele de coroziune accelerată realizate pot indica un comportament diferențiat al suprafețelor metalice. Analiza morfologică a suprafețelor metalice a fost efectuată prin microscopie cu baleiere electronică (SEM) și indică formarea unor produși de coroziune. Caracteristicile cristalografice ale probelor au fost examinate prin analiza difracției cu radiații X (XRD) [67]. Prin expunere în condiții de coroziune mai agresive, probele își modifică opacitatea și s-a analizat reflexivitatea pentru probele expuse în ceață salină.

##### 5.1.2. Rezultate experimentale

S-au testat probe metalice din aliajul Cu - Zn (tombac galben) în medii corozive diferite (*i, ii, iii*). Analiza chimică a probelor de tombac indică 79,95 Cu %, 19,24 Zn % și elementele de aliere 0,81%. Pentru cântărirea probelor a fost utilizată balanța analitică ESJ 200-4 (precizie 10<sup>-5</sup>

<sup>4</sup>g). S-au cântărit probele de tombac inițiale ( $m_i$ ) și după expunerea acestora la testele de coroziune accelerată ( $m_f$ ).

### 5.1.3. Rezultate și discuții

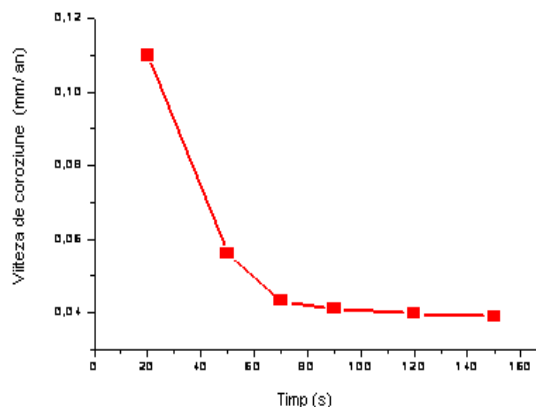
- **Evaluarea comportării probelor de tombac la coroziune accelerată**

Probele metalice de tombac galben (aliaj Cu – Zn), cu dimensiunile de 20x20x5 mm au fost experimentate folosind procedurile specifice. Viteza coroziunii metalelor este influențată de elementele de aliere și se exprimă prin raportarea pierderii de masă la unitatea de suprafață și timp. Pierderea masei ( $\Delta_m = m_i - m_f$ ) a fost evaluată și viteza coroziunii probelor calculată pe baza relației (5.1).

$$V_{cor} = S \cdot t \cdot \rho \cdot \Delta_m \cdot 10^{-7} \quad (5.1)$$

unde:  $V_{cor}$  reprezintă viteza coroziunii ( $mm/h$ ),  $\Delta_m$  reprezintă pierderea de masă (g), fiind diferența dintre masa probei inițiale ( $m_i$ ) și după testul de coroziune ( $m_f$ ),  $S$  reprezintă aria probei ( $cm^2$ ),  $\rho$  reprezintă densitatea ( $g/cm^3$ ), iar  $t$  reprezintă timpul de expunere al probelor (h).

Se constată o pierdere de 6,43 % prin expunerea probelor la coroziunea în ceață salină și de numai 0,48 % la degradarea prin coroziune în căldură umedă. Pentru probele expuse în soluție salină de NaCl 3,5 % (testul c) evoluția vitezei de coroziune indică o ușoară pasivare în timp a suprafeței metalice, după 80 h de la expunere (figura 5.1).



**Figura 5.1.** Variația vitezei de coroziune pentru probele din tombac la expunerea în soluție salină NaCl 3,5 %.

S-a observat schimbarea aspectului suprafețelor probelor după expunerea la testele de coroziune. Figura 5.2 b (redată în teză) prezintă probele de tombac după 96 h de menținere în camera de coroziune la căldură umedă continuă (testul a), iar în figura 5.2 c sunt probele de tombac expuse la ceață salină (testul b) [67, 68]. Aspectul suprafeței probelor expuse testelor,

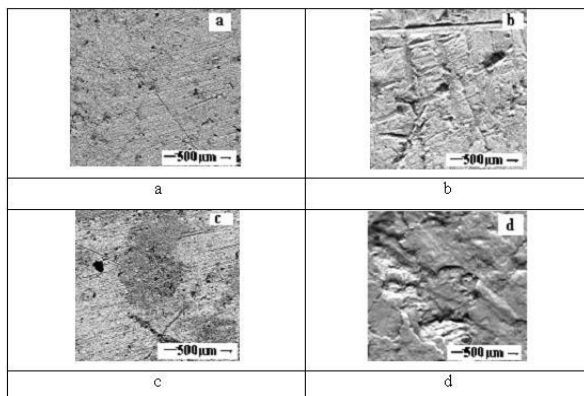
indică un proces de oxidare superficial, vizibil cu ochiul liber și confirmat de imaginile SEM (figurile 5.2 și 5.3).

- **Caracterizarea structurală a probelor de tombac**

Probele expuse testelor de coroziune accelerată au fost evaluate prin microscopie electronică, pentru analiza morfologică a suprafețelor. Imaginile SEM ale probelor metalice de tombac evaluate înaintea testului cu căldură umedă (testul a) confirmă structura specifică tombacului galben, o suprafață necorodată, strălucitoare (aurie), care prezintă și mici zgârieturi ca defecte de material. O diferență de culoare a probelor supuse testelor de coroziune accelerată se poate observa în figura 5.2.b.

Pentru probele expuse în camera cu ceață salină (testul b), se observă coroziunea suprafețelor datorită fenomenului de pitting. Se poate observa la suprafață formarea unor cavități de adâncime a procesului coroziv și pierderea unei mici cantități de material. Defectele prezente pe suprafața probelor de tombac, amplifică procesul de pitting local și apar cratere, după testul de coroziune în camera cu ceață salină. Se poate observa de asemenea, formarea unui strat de oxid la suprafața probelor de tombac expuse testului cu ceață salină, probele prezentând vizual o culoare mai închisă.

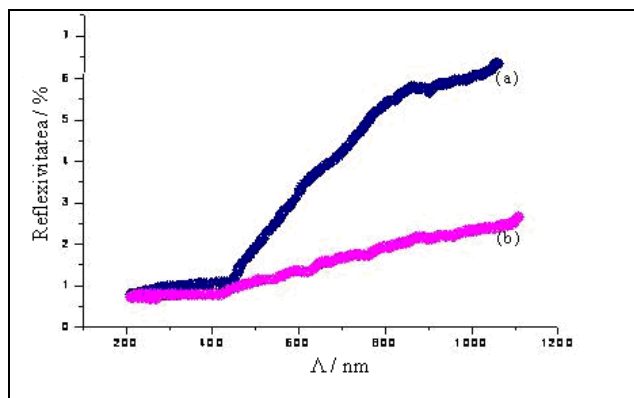
Morfologia suprafețelor tombacului expuse testelor la căldură umedă continuă și ceață salină este prezentată în figura 5.3.a și respectiv 5.3.c. După 96 h de menținere a probelor metalice în camera de coroziune cu căldură umedă continuă, se poate observa o degradare a suprafeței probelor metalice datorită oxizilor de coroziune formați (figura 5.3.b). La probele expuse în ceață salină procesul de coroziune este extins, întreaga suprafață fiind acoperită de oxizii de coroziune formați (figura 5.3.d).



**Figura 5.3.** Imagini SEM ale probelor de tombac supuse la testul de coroziune (a, c) înainte de test, (b) după testul de căldură umedă și (d) după testul cu ceață salină; X 2000, după 96 h.

- **Caracterizarea proprietăților optice ale tombacului**

Au fost examinate caracteristicile optice ale probelor expuse la testele de coroziune accelerată prin spectroscopie UV - VIS. Curba din figura 5.4.a. corespunde probelor de tombac expuse la căldură umedă și indică formarea unui pic mai evident decât în cazul probelor de tombac expuse la ceață salină (figura 5.4.b). Suprafața probelor de tombac expusă căldurii umede, indică valori mai ridicate ale reflexivității decât probele expuse la ceață salină. La lungimea de undă, de exemplu  $\lambda = 880$  nm, proba expusă căldurii umede prezintă o reflexivitate de  $R = 5,86\%$ , iar proba expusă ceții saline prezintă o valoare a reflexivității de  $R = 2,16\%$ . Rezultă că tombacul expus unor condiții de coroziune mai agresive (ceață salină) se prezintă mai opac și de culoare mai închisă, cu capacitate scăzută de reflexie, datorită compușilor de oxizi formați pe suprafața metalică [107, 108, 111]. Se poate afirma, că valoarea minimă a reflexivității ( $R \approx 6\%$ ) apare la o valoare maximă a lungimii de undă peste 900 nm. Așadar, linia de reflexivitate a probelor de tombac urmează o evoluție aproape exponențială a valorilor reflexivității odată cu creșterea lungimii de undă în spectrul vizibil.



**Figura 5.4.** Spectrul UV – VIS a probei metalice de tombac expusă la căldură umedă (a) și ceață salină (b).

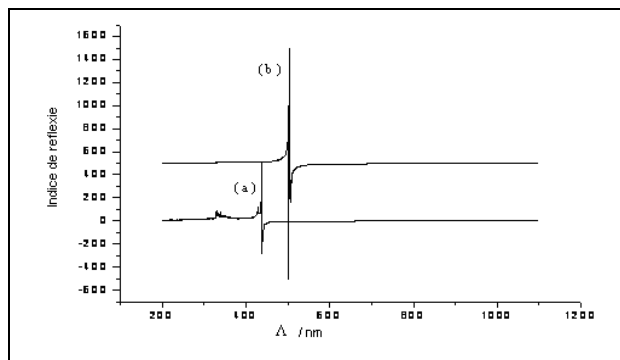
Proprietățile optice de reflexivitate a probelor metalice sunt determinate prin interacțiunea dintre fasciculul policromatic și suprafața probei. Indicele de reflexie, o constantă optică, pentru probele de tombac expuse la cele două teste de coroziune, depinde de lungimea de undă și a fost analizată evoluția acestuia.

Rezultatele sunt prezentate în figura 5.5. Indicele de reflexie ( $n$ ) calculat cu relația 5.2, indică o creștere exponențială a valorilor reflexivității cu creșterea lungimii de undă în domeniul vizibil. La creșterea lungimii de undă se observă o variație a reflexivității.

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \Rightarrow n = \frac{1+R}{1-R} \quad (5.2)$$

unde:  $R$  reprezintă reflexivitatea (%) ( $R < 1$ ) iar  $n$  reprezintă indicele de reflexie.

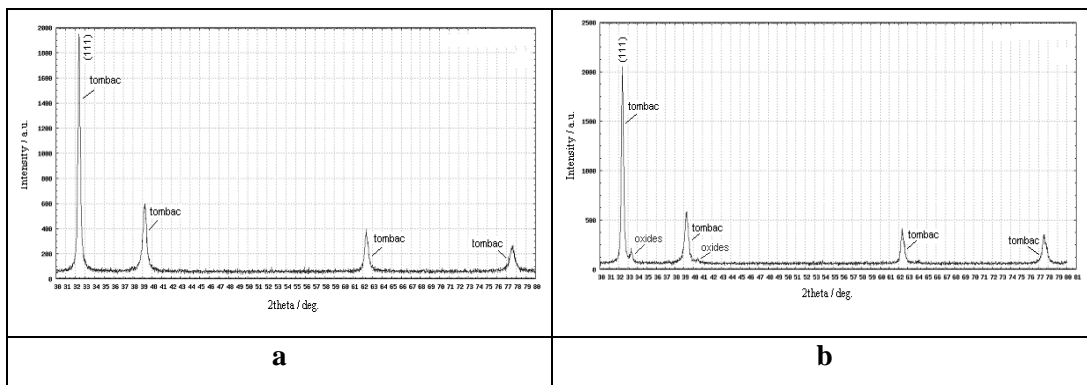
Așadar, rezultatele obținute prin cele două teste, indică o creștere a indicelui reflexiv, mai rapidă inițial, urmată de o descreștere la valori negative.



**Figura 5.5.** Evoluția indicilor de reflexivitate cu lungimea de undă a probelor de tombac expuse la căldură umedă (a) și ceață salină (b).

- **Analiza cristalografică a probelor de tombac**

Probele de tombac au fost analizate cristalografic prin metoda difracției cu radiații X (XRD). Rezultatele difractogramelor obținute sunt prezentate în figura 5.6. și indică liniile de difracție caracteristice componentelor principale ale probelor de tombac. Prin expunerea la testele de coroziune accelerată suprafața probelor s-a corodat și se pot identifica oxizii formați din picurile caracteristice (figurile 5.6.a și 5.6.b).



**Figura 5.6.** Difractograma XRD a probelor de tombac expuse la căldură umedă (a) și ceață salină (b).

Rezultatele difractogramelor (XRD) au indicat liniile caracteristice de difracție a principalelor componente ale probelor de tombac. Linia de difracție cea mai intensă este tombac (111). După expunerea eșantioanelor de tombac în ceață salină, intensitatea liniilor caracteristice de tombac (Cu, Zn) au scăzut, ceea ce explică implicarea componentelor în oxizii formați pe suprafața metalică.

Prin testarea probelor în condiții de ceață salină se poate observa, că rețeaua cristalină este rearanjată; stratul intern este relaxat din punct de vedere al timpului intern de ordinul I. Pe suprafața probelor metalice de tombac se identifică și formarea unui strat complex din oxizi, iar electrolitul salin intensifică procesul de pitting al suprafeței metalice.

## **5.2. EXPERIMENTE PRIVIND COMPORTAREA UNOR OBIECTE METALICE (Cu, Al, ALAMĂ) EXPUSE TESTELOR DE COROZIUNE ÎN MEDII COROZIVE AGRESIVE**

### **5.2.1. Obiectivele cercetării**

Monitorizarea unor obiecte de patrimoniu confecționate din metale diferite expuse intemperiiilor atmosferice este importantă pentru a studia modul în care acestea sunt afectate în timp prin degradare sau distrugere corozivă. Cercetarea propusă prezintă comportarea unor obiecte metalice din cupru, aluminiu și alame, expuse la teste de coroziune în medii corozive agresive diferite [107, 108, 109, 110]. Caracterizarea structurilor superficiale a probelor a fost evaluată prin microscopie cu baleiere electronică (SEM), iar structura cristalină a probelor metalice a fost analizată prin difractometrie cu radiații X (XRD) [111, 112, 113]. Producții de coroziune formați la suprafață s-au analizat prin metoda spectroscopiei cu foto-electroni XPS/ESCA, pentru elementele prezente [114, 115, 116].

### **5.2.3. Rezultate și discuții**

După expunerea probelor în mediu coroziv salin (NaCl 3,5 %) și în mediu acid pentru timpi diferiți, probele metalice au fost examinate metalografic, cristalografic și pentru analiză elementală a suprafeței metalice.

- **Expunerea probelor de cupru și aluminiu în mediul salin NaCl 3,5%**

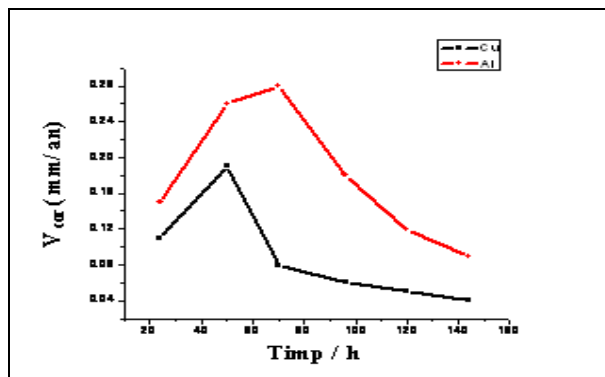
#### **a. Evoluția vitezei de coroziune**

Variația pierderii de masă ( $\Delta_m$ ) pentru probele metalice din cupru și aluminiu după expunerea în soluție salină NaCl 3,5 % a fost calculată cu relația 6.3.

$$\Delta_m = m_i - m_f \quad (6.3)$$

unde:  $\Delta_m$  reprezintă pierderea de masă (g),  $m_i$  reprezintă masa inițială, iar  $m_f$  reprezintă masa finală, după expunerea la testul de coroziune. A fost evaluată la probele expuse pierderea de masă ( $\Delta_m$ ) și viteza coroziunii probelor calculată conform relației (5.1).

Evoluția vitezei de coroziune pentru probele metalice din cupru și din aluminiu după expunerea în soluție salină NaCl 3,5 % pentru 144 h este redată în figura 5.7.

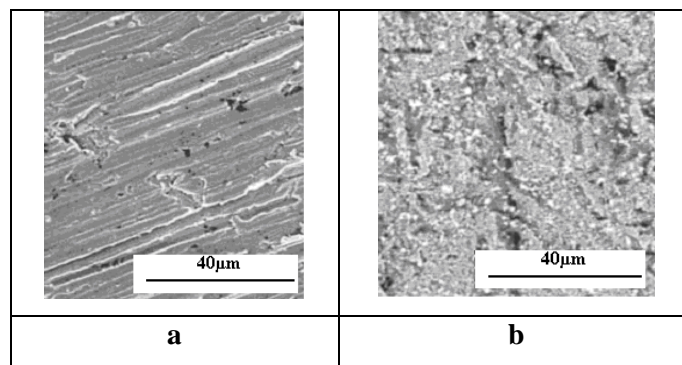


**Figura 5.7.** Variația vitezei de coroziune a probelor din cupru și din aluminiu prin expunerea în soluție salină de electrolit 3,5 % NaCl.

Se observă că probele din aluminiu indică o viteză de coroziune mai mare, comparativ cu probele de cupru, explicabil prin faptul că aluminiul este un metal mai electropozitiv. Viteza de coroziune la probele de cupru este mai mică, cu o valoare maximă după 50 h de la expunere și cu pasivare relevantă după 100 h.

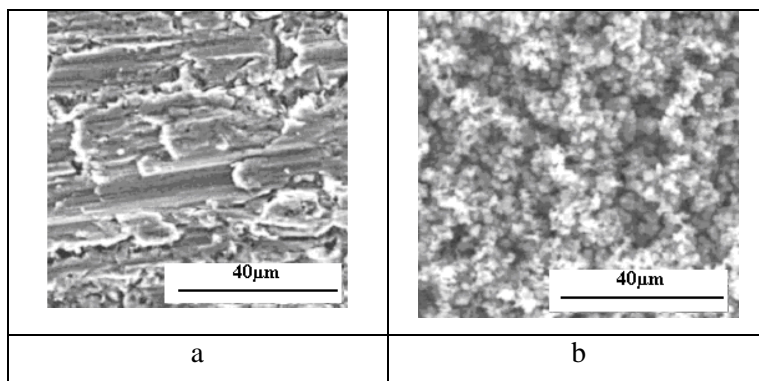
#### **b. Aspectul metalografic al suprafețelor expuse**

Probele metalice au fost expuse mediului coroziv salin format din NaCl 3,5 %, iar la finalul timpului de expunere (144h) au fost studiate metalografic prin microscopie electronică, obținând imagini SEM. Prin expunerea la testele de coroziune în mediu salin probele s-au corodat, iar pe suprafața acestora se identifică oxizii formați. Suprafața metalografică a probelor metalice din cupru se poate observa în figura 5.8.a iar figura 5.9. prezintă probele metalice din aluminiu. Se poate afirma că probele metalice din cupru prezintă rezistență mai mare la corodare în soluție salină de NaCl 3,5 % comparativ cu probele metalice din aluminiu, expuse în aceleași condiții.



**Figura 5.8.** Imagini SEM pentru probe metalice din cupru, expuse testului de coroziune în soluție salină de NaCl 3,5%: a – proba înainte de test; b- proba după test, X 2000.

În figura 5.9.a. proba de control, indică o suprafață mai neomogenă a aluminiului, fiind acoperită cu produși superficiali de coroziune, comparativ cu probele de cupru din figura 5.8.a. Pentru probele din aluminiu, soluția salină de NaCl 3,5% este suficient de corozivă pentru a provoca coroziune intergranulară, datorită și defectelor punctiforme existente pe suprafața metalică. Pot fi observați produșii de coroziune la suprafața probelor de aluminiu (figura 5.9.b), având dimensiuni reduse și un aspect eterogen la suprafață. Se poate afirma că aluminiul nu este un metal rezistent în mediul salin de NaCl 3,5%. Pentru o protecție adecvată, se recomandă ca obiectele confecționate din aluminiu, să fie acoperite cu diverse materiale sau micro/nano particule, care să îmbunătățească rezistența la coroziune intergranulară [114, 116].



**Figura 5.9.** Imagini SEM pentru probe din aluminiu, expuse testului de coroziune salină de NaCl 3,5%,: a – proba înainte de test; b - proba după test, X 2000.

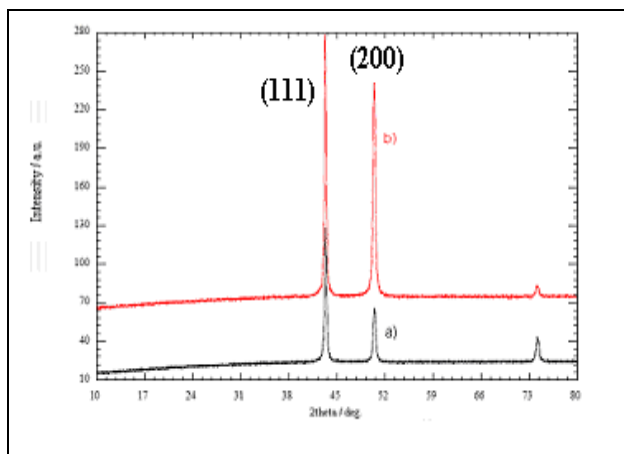
### c. Aspecte cristalografice

Probele metalice au fost analizate cristalografic prin metoda difracției de radiații X. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 5.10 și 5.11 care indică liniile de difracție



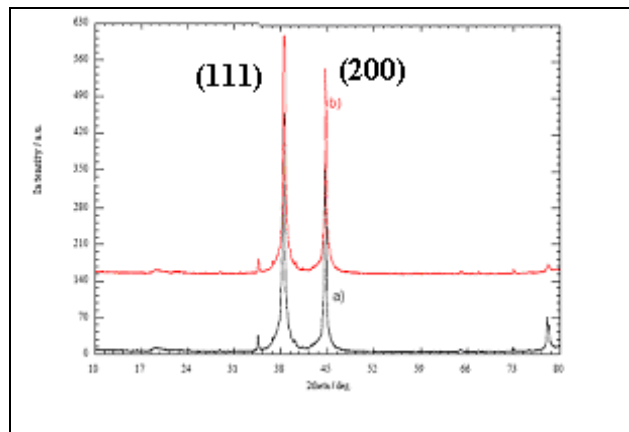
caracteristicile structurale principale ale probelor de cupru (figura 5.10) și respectiv aluminiu (figura 5.11).

În figura 5.10 se poate observa o intensitate a radiației mai mare pentru probele de cupru cu aspect corodat decât a probei de control, cupru necorodat. Intensitatea obținută este puțin peste 60 u.a.m. pentru probele corodate în soluție salină de NaCl 3,5% și apare o diferență mai mare de 100 u.a.m. comparativ cu proba de control. Micrografiile optice prezintă numeroase defecte punctiforme pe suprafața corodată comparativ cu proba de control. Defectele cristalografice pot lipsi ori pot fi înlocuite de atomii moleculelor de cristal, paternii XRD în imagine indică picurile cuprului cristalografic: 50,1; 74,5 și 90 la  $2\Theta^\circ$ . În această situație, se poate afirma că probele metalice din cupru sunt materiale cristaline, dar nu sunt perfecte, paternul regulat al aranjamentului atomic este întrerupt datorită defectelor cristalografice.



**Figura 5.10.** Imagini XRD pentru proba din cupru: a- eșantion de control;  
b- proba corodată în soluție salină 3,5% NaCl.

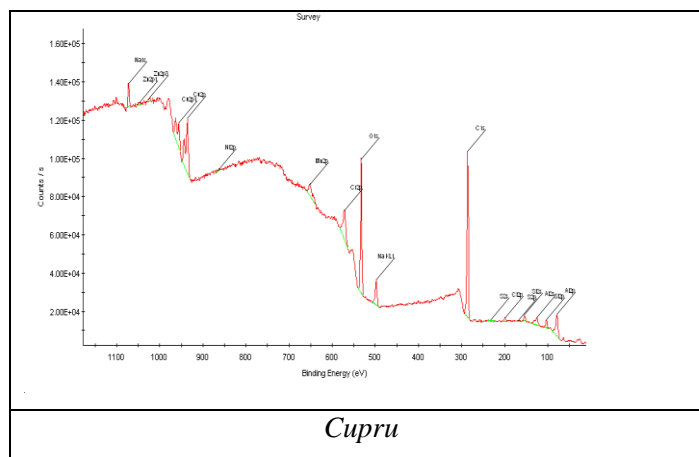
În figura 5.11 se poate observa aceeași tendință de creștere a intensității radiației pentru probele de aluminiu cu aspect corodat decât cea a probei de control. Proba de aluminiu corodat are o radiație de fundal mai mare decât proba de aluminiu necorodat (figura 5.11.a). Se poate observa în figura 5.11.b, că intensitatea radiației pentru aluminiu este de 140 u.a. pentru probele corodate în soluția salină de NaCl 3,5 %. Aceste rezultate indică faptul că proba are o cantitate mai mare de defecte punctiforme pe suprafața sa, în comparație cu probele de cupru din figura 5.10. Apare o diferență mai mare de 200 u.a.m. (unități atomice de masă) comparativ cu proba de aluminiu de control, ceea ce indică o coroziune mai accelerată și față de probele de cupru (figura 5.10.b). Picurile obținute sunt în concordanță cu planurile cristalografice ale aluminiului: 38, 54; 44, 74 și 78,2 la  $2\Theta^\circ$  (figura 5.11.b).

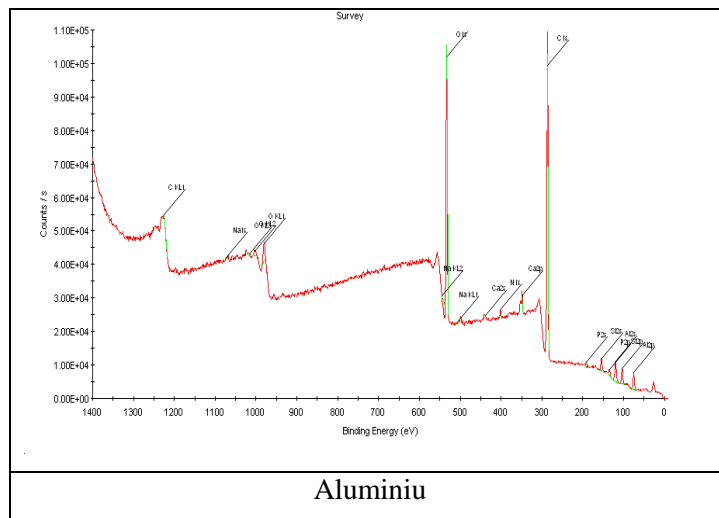


**Figura 5.11.** Imagini XRD pentru proba din aluminiu: a- eșantionul de control; b) proba corodată în soluție salină 3,5% NaCl.

#### d. Analiza elementelor (spectroscopie XPS)

Straturile superficiale ale probelor metalice din cupru și din aluminiu, după expunerea la coroziune accelerată în soluție salină NaCl 3,5%, au fost analizate prin metoda XPS/ESCA. În figura 5.12 se pot observa elementele identificate la probele metalice din cupru și din aluminiu în soluție salină. Elementele identificate sunt prezentate în tabelul 5.2. Se poate observa prezența unor elemente cum ar fi Na, Zn, Cl, Si, Al, care confirmă producția de coroziune formați pe suprafețele metalice.





**Figura 5.12.** Spectre cu fotoelectroni XPS / ESCA pentru cupru și aluminiu expuse în soluție salină 3,5 % NaCl timp de 96 h.

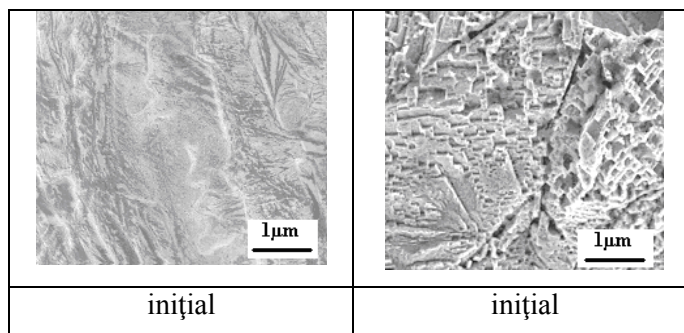
**Tabelul 5.2.** Identificarea elementelor din spectroscopia cu fotoelectroni XPS/ESCA (din figura 5.12.)

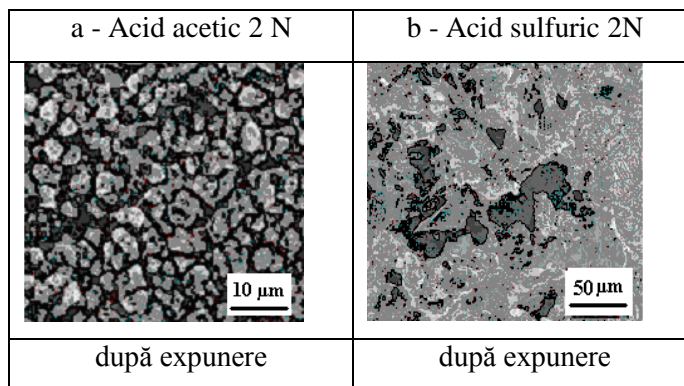
		Na1s	Zn2p3	Cu2p	O1s	C1s	Cl2p	Si2s	Al2p	Mn2p	Cr2p
Cu	Peak BE	1072,64	1023,00	936,06	532,87	285,99	199,90	154,04	78,84	651,27	571,44
	At. %	1,28	0,13	1,89	16,98	53,05	0,39	1,56	21,99	0,82	1,92
		N1s	Ca2p			C1s	P2p	Si2p	Al2p		
Al	Peak BE	401,95	348,31	-	-	285,77	134,84	103,78	75,05	-	-
	At. %	2,21	1,19	-	-	31,88	6,27	20,67	37,78	-	-

- **Expunerea probelor de alamă în medii acide corozive**

Au fost expuse probe la medii corozive acide diferite (Fig. 5.14).

**b. Aspectul metalografic al probelor**

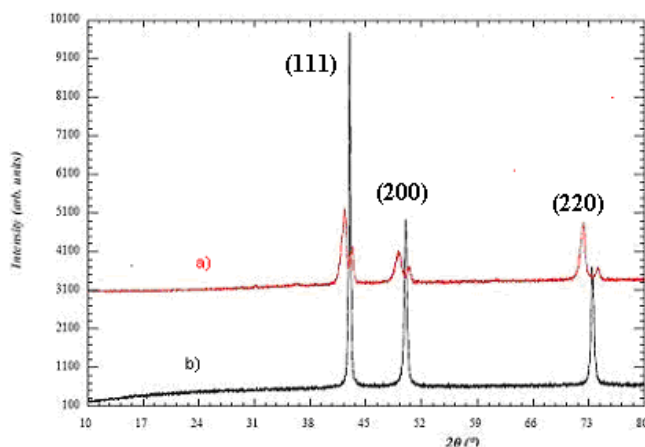




**Figura 5.14.** Imagini SEM a probelor de alamă după expunerea în soluții acide, pe o durată de 96 h: a- soluție de acid acetic 2N; b- soluție de acid sulfuric 2N.

### c. Aspecte cristalografice

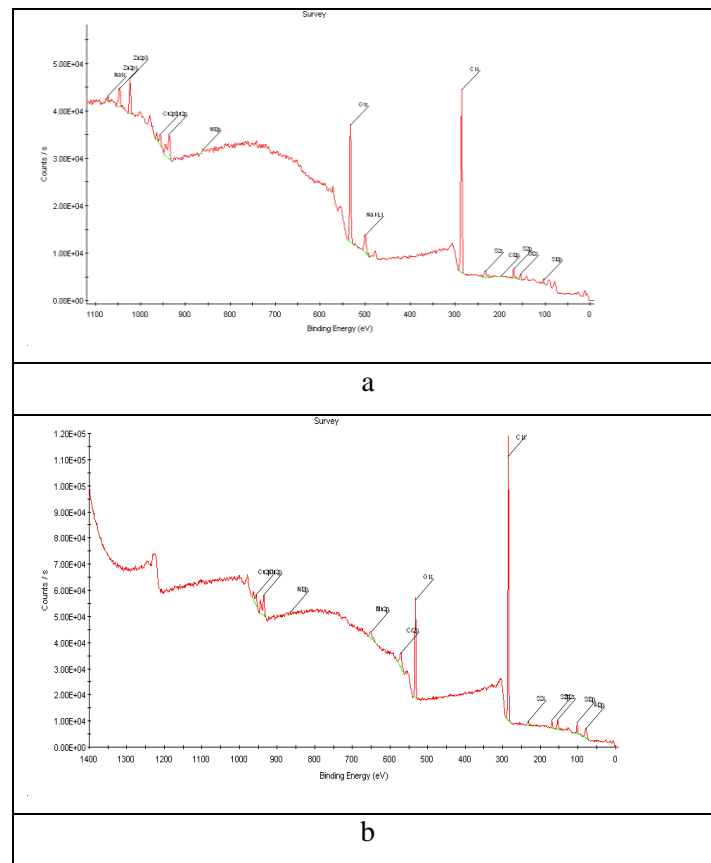
Caracteristicile morfologice ale probelor de alamă se pot observa în figura 5.15.a pentru probele expuse în mediu de acid acetic 2N și respectiv figura 5.15.b pentru probele expuse în acid sulfuric 2N.



**Figura 5.15.** Imagine XRD pentru probele de alamă, după expunerea în soluții acide timp de 96 h: a – soluție de acid acetic 2N; b – soluție de acid sulfuric 2N.

### d. Caracterizările straturilor superficiale prin metoda spectroscopiei cu fotoelectroni

Pentru caracterizarea straturilor superficiale ale probelor metalice, după expunerea la medii acide, s-a studiat evidența prezenței elementelor caracteristice prin folosirea metodei spectroscopiei cu fotoelectroni XPS/ESCA. Figura 5.16 prezintă spectrul elementelor identificate la probele metalice de alamă în acid acetic (figura 5.16.a) și respectiv acid sulfuric (figura 5.16.b). Elementele identificate sunt prezentate cumulativ în tabelul 5.3.



**Figura 5.16.** Spectroscopie cu fotoelectroni XPS/ESCA pentru probele de alamă, după expunerea în soluții acide timp de 96 h: a- soluție de acid acetic 2N; b- soluție de acid sulfuric 2N.

**Tabelul 5.3.** Identificarea elementelor din spectroscopia cu fotoelectroni XPS/ESCA (din figura 5.16a și b): a- soluție de acid acetic 2N; b- soluție de acid sulfuric 2N

Q	Na1s	Zn2p3	Cu2p	O1s	C1s	S2s	Si2s	Al2p	Mn2p	Cr2p
a) soluție de acid acetic 2N										
Peak BE	1072.05	1023.10	935.98	533.03	285.99	233.47	154.41	-	-	-
At. %	0.27	1.13	1.19	18.00	73.34	3.29	2.78	-	-	-
b) soluție de acid sulfuric 2N										
Peak BE	-	0.73	935.90	532.21	285.05	232.80	153.72	78.37	650.93	571.07
At. %	-	-	-	10.89	72.47	1.27	4.22	9.04	0.43	0.96

Se observă (tabelul 5.3) prezența unor elemente precum Al, Mn, Cr în probele după expunere în acid sulfuric și absența acestora la probele expuse în acid acetic, dar prezența Zn în

cantitate mai mare. În ambele probe, cuprul, oxigenul, carbonul și sulful sunt elemente prezente, justificând coroziunea suprafețelor metalice.

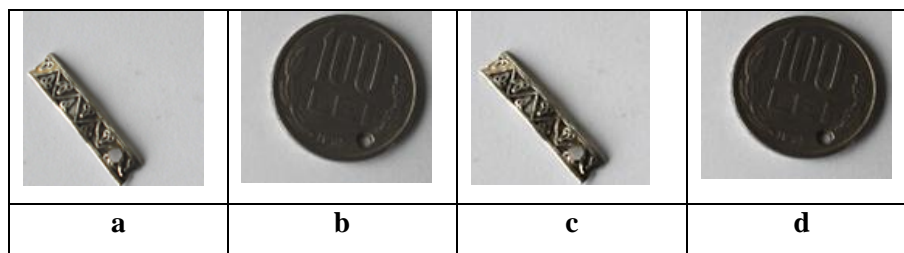
### 5.3. COMPORTAREA LA COROZIUNE ACCELERATĂ ÎN DIFERITE MEDII AGRESIVE A UNOR OBIECTE METALICE DIN ARGINT, ALAMĂ ȘI FIER

#### 5.3.1. Obiectivele cercetării

Testele de coroziune accelerată pun în evidență rezistența la coroziune în medii agresive diferite a unor materialelor metalice, în cazul studiului s-au utilizat probe din argint, alamă și fier. Mediile corozive au fost testate: căldura umedă continuă, ceața salină, soluție salină și soluție de acizi 2N. Pentru investigarea suprafețelor și a produșilor de coroziune formați la suprafața materialelor metalice, s-au utilizat metode SEM, EDAX și metoda difracției (XRD) [117, 118, 119, 120]. S-a evaluat viteza și rezistența la coroziune a probelor metalice studiate, modalitatea în care și-au modificat comportarea în funcție de mediile corozive testate.

#### 5.3.3. Rezultate și discuții

După expunerea probelor metalice în medii corozive diverse (căldură umedă continuă, ceață salină, soluție salină și în medii acide), suprafețele corodate au fost examinate prin microscopie cu baleiere electronică SEM și analizate cu spectre EDAX.



**Figura 5.17.** Imaginile probelor înainte de experiment (a – brățară de argint, b – monedă de fier) și după experiment (c – brățară de argint, d – monedă de fier).

#### ▪ Polarizare liniară – curbe potențiodinamice

S-au realizat măsurători electrochimice folosind metoda *polarizării liniare* (LP). Aspectul suprafeței probelor se modifică după măsurătorile electrochimice. Proba de argint prezintă o culoare închisă datorită vitezei de coroziune ridicate (tabelul 5.7), în timp ce proba din fier este mai puțin corodată, explicabil și prin valorile mai mari de  $R_p$ , proba fiind acoperită cu un strat de oxid pentru a proteja suprafața împotriva coroziunii [114, 116, 117]. Parametrii rezistenței la

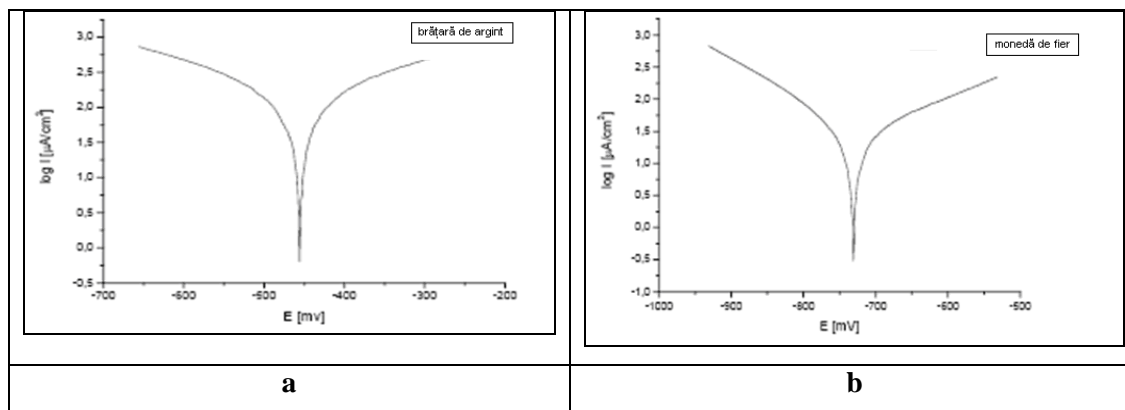
coroziune obținuți din curbele de polarizare sunt prezentați în tabelul 5.7 și au fost calculați cu relația 5.4.

$$i_{cor} = 0.4463 \cdot nFcA \cdot \left(\frac{nF}{RT}\right)^{\frac{1}{2}} v^{\frac{1}{2}} D^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

unde:  $n$  reprezintă numărul de electroni implicați în reacția redox;  $F$  reprezintă constanta lui Faraday (96485 C/mol);  $c$  reprezintă concentrația speciilor electroactive (mol/cm<sup>3</sup>);  $A$  reprezintă suprafața electrodului de lucru (cm<sup>2</sup>);  $R$  reprezintă constanta universală a gazelor (8314 J/mol·K);  $T$  reprezintă temperatura absolută (K);  $v$  reprezintă viteza de baleiere a potențialului (V·s<sup>-1</sup>);  $D$  reprezintă coeficientul de difuzie (cm<sup>2</sup>/s).

**Tabelul 5.7.** Parametrii electrochimici obținuți din curbele de polarizare potențiodinamică

Obiecte metalice	$E_{cor}$ (mV)	$i_{cor}$ ( $\mu$ A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	$V_{cor}$ (mm/an)
Brățară de argint	- 455,40	77,06	364,15	1,294
Monedă din fier	- 731,00	20,62	1190,00	0,241



**Figura 5.22.** Curbele de polarizare potențiodinamică pentru brățara de argint (a) și moneda din fier (b) în soluție NaCl 3,5%.

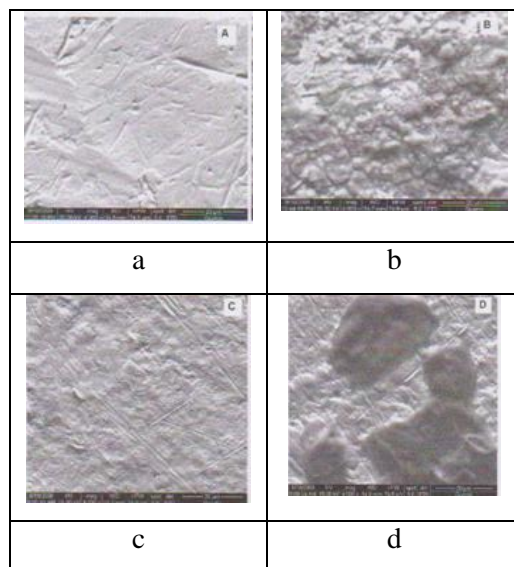
Curbele de polarizare potențiodinamică a probelor expuse în soluția salină de 3,5% au fost înregistrate cu o viteză de baleiere de 5 mV/s, la un potențial de baleiere între -1V și +1V. Deși curbele prezintă același aspect după cum se poate observa în figura 5.22, pentru proba metalică de argint viteza de coroziune este mai ridicată și densitatea curentului mai mare (77  $\mu$ A/cm<sup>2</sup>). Ramura catodică apare mai evidentă pentru argint și prezintă o regiune pasivă asociată cu formarea unui strat protector pe suprafața metalică (figura 5.21.a- prezentată în teză),

concluzionând că argintul s-a pasivat destul de repede. Proba din fier are o mai bună rezistență la coroziune ( $R_p = 1190 \Omega \text{ cm}^2$ ) datorită complexului de elemente din compoziția aliajului metalic care formează ușor filme de pasivare la suprafață deși, condițiile mediului sunt agresive. Obținerea unui film pasiv compact și rezistent la  $E_{\text{cor}}$  (-731 mV), indică direcția electropozitivă ca și în cazul probei de argint ( $E_{\text{cor}} = -455 \text{ mV}$ ).

- **Caracterizarea morfologică a probelor metalice**

Morfologia suprafețelor celor două probe metalice expuse testului electrochimic în soluție de NaCl 3,5% este prezentată în figura 5.23. Imaginile SEM pentru proba metalică din argint expusă testului electrochimic indică o structură specifică, netedă, cu mici zgârieturi și posibile defecte ale suprafeței. După testul electrochimic proba din argint indică urme ale coroziunii dezvoltate pe suprafață, datorită fenomenului de pitting (figura 5.23.b). Un înveliș protector dintr-un strat de oxid poate fi observat și pe suprafața monedelor din fier din morfologia prezentată în figura 5.23 d. Particulele de oxid au forme și mărimi diferite pentru cele două probe distincte.

Valorile vitezei de coroziune definite și procesul pasivării sunt elemente specifice fiecărui metal. Defectele de pe suprafața probei expuse în soluție salină NaCl 3,5% amplifică procesul de pitting la suprafață. Ambele tipuri de obiecte sunt afectate de factorii de mediu, care sunt îndeajuns de agresivi pentru a coroda suprafața metalică, dar metalele prezintă și capacitatea de a forma un strat protector, de pasivare în timp.

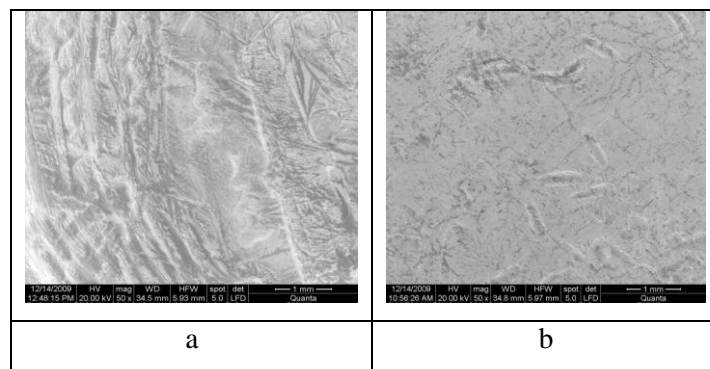


**Figura 5.23.** Imagini SEM pentru brățara din argint (a - proba de testat, b - proba corodată) și pentru moneda din fier (c - proba de testat, d - proba corodată) expuse testului electrochimic în soluție de NaCl 3,5 % la 25° C (X 2000) .

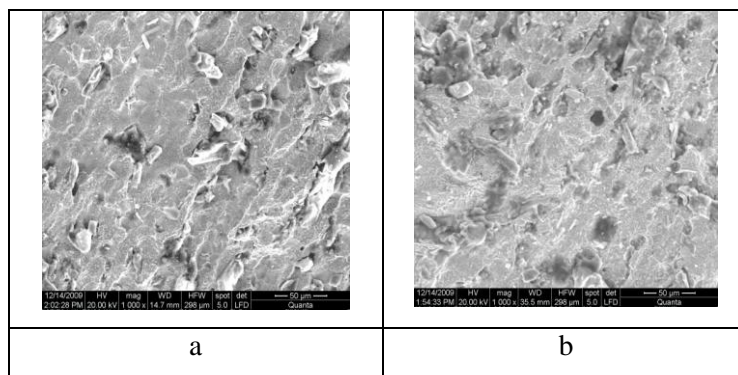


- **Expunerea probelor metalice din alamă în medii corozive acide**
- **Aspectul morfologic al probelor metalice**

În figurile 5.25 și 5.26 sunt prezentate imagini SEM ale probelor metalice de alamă expuse în mediul coroziv acid timp de 96 h. Din figura 5.25 se poate observa, că proba de alamă a fost corodată neuniform în mediu de acid clorhidric 2N, spre deosebire de proba corodată în acid azotic 2N (figura 5.26).



**Figura 5.25.** Imagini SEM pentru proba de alamă expusă în soluție de acid clorhidric 2N: a – înainte de testare; b - după corodare (X 50).

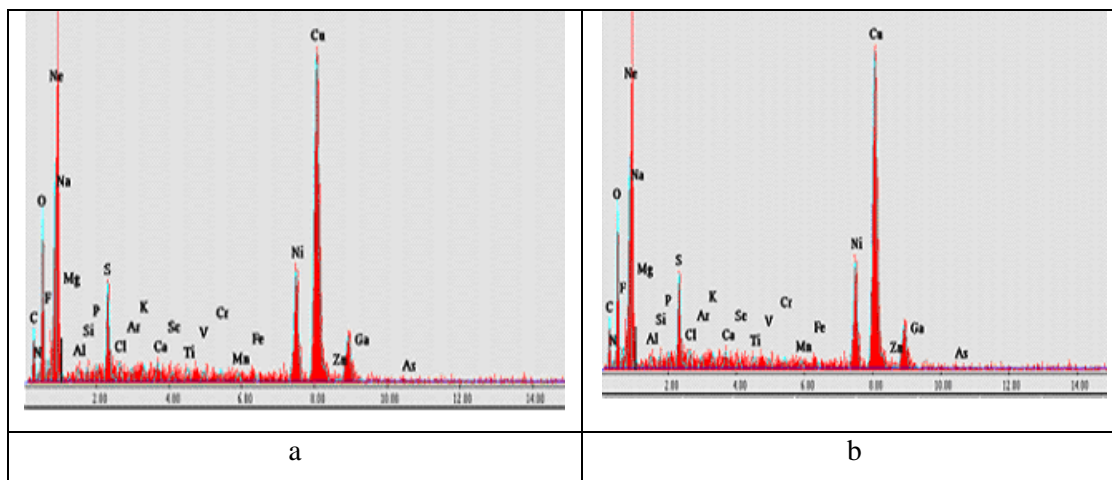


**Figura 5.26.** Imagini SEM pentru proba de alamă expusă în soluție de acid azotic 2N: a – înainte de testare , b - după corodare (X 1000).

#### ▪ **Caracterizarea straturilor superficiale prin metoda EDAX**

Straturile superficiale ale probelor metalice din alamă după expunere în medii acide, au fost analizate prin metoda EDAX, pentru a pune în evidență elementele caracteristice. În figura 5.27 se pot observa elementele identificate la probele metalice din alamă expuse în soluție de acid clorhidric (figura 5.27.a) și respectiv soluție de acid azotic (figura 5.27.b). Elementele identificate sunt prezente în tabelul 5.8. Se poate observa prezența unor elemente comune de tipul C, N, O,

Cl, dar și Na care confirmă prezența unor produși de coroziune cu structură complexă, formați la suprafața metalică.



**Figura 5.27.** Spectrele EDAX la probele metalice de alamă expuse la coroziune accelerată în soluții de acizi : a- alamă în acid clorhidric 2N; b - alamă în acid azotic 2N.

**Tabelul 5.8.** Identificarea elementelor din spectrele EDAX (din figura 5.27.a și b)

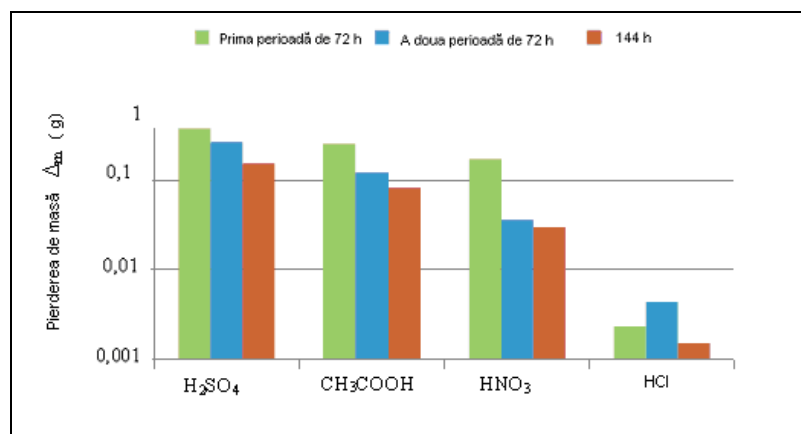
Alamă in acid 2N	C		N		O		Cl		Na		S		Mg, Al, Si, P, Co, Sc, Ti, V, Cr, wt %:0.30 at: 0.60
	wt	at	wt	at	wt	at	wt	at	wt	at	wt	at	
clorhidric	15.04	33.59	1.80	3.44	12.31	20.65	1.35	1.91	7.69	10.23	2.65	2.38	
azotic	14.94	32.49	1.60	3.34	12.28	20.45	1.25	1.81	7.59	10.18	2.85	2.30	

#### • Evaluarea probelor de cupru în medii corozive acide

Probele metalice din cupru au fost expuse testelor de coroziune folosind soluții de acizi diferiți:  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $HNO_3$  și  $CH_3COOH$ , în concentrație de 2 N (figurile 5.28- 5.31). S-a evaluat pierderea masei probelor după 72 h și respectiv 144 h, evoluția pierderii maselor este redată în figura 5.32. În tabelul 5.9 (în teză) sunt prezentate rezultatele maselor probelor de cupru expuse la coroziune accelerată în soluții de acizi 2N. Variația masei probelor de cupru a fost calculată iar rezultatele sunt redată în tabelul 5.10 (în teză). Pierderea de masă calculată pentru probele de cupru expuse la coroziune accelerată este prezentată în tabelul 5.11.

**Tabelul 5.11.** Pierderea de masă a probelor de Cu în soluție de acizi 2 N

Natura acidului (2 N)	$\Delta m'$ (g) după 72 h	$\Delta m''$ (g) după 72 h	$\Delta m'''$ (g) după 144 h
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0027	0,0037	0,0010
CH <sub>3</sub> COOH	0,0039	0,0081	0,0042
HNO <sub>3</sub>	0,0057	0,0277	0,0220
HCl	0,4195	0,2286	0,1909



**Figura 5.32.** Pierderea de masă a probelor de Cu expuse la coroziune accelerată în soluție de acizi 2N.

#### 5.4. COMPORTAREA LA COROZIUNE ÎN ZĂPADĂ A UNOR MONEDE CONFECTIONATE DIN ARGINT, CUPRU ȘI BRONZ

Testul de evaluare a coroziunii în zăpadă, pentru unele probe metalice își propune să pună în evidență rezistența la coroziune a unor obiecte metalice de patrimoniu, care sunt expuse frecvent și intemperiiilor atmosferice, având relevanță cercetarea modului în care acestea sunt afectate în timp, conducând de multe ori la degradarea ireversibilă a obiectelor metalice.

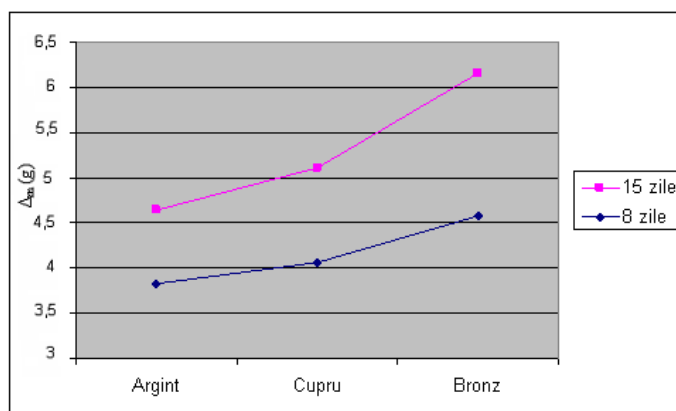
Piese numismatice studiate sunt confecționate din argint, cupru și bronz, de la începutul secolului al XX-lea (1920 pentru moneda de argint) și de la sfârșitul secolului al XX-lea (1993 pentru moneda din bronz) și au fost puse la dispoziție de Muzeul de Istorie din Galați. Inițial, piesele numismatice (confecționate din argint, cupru și bronz), au fost evaluate organoleptic, analizându-le avers și revers. Monedele au fost cântărite folosind o balanță KERM ABY (sensibilitate 10<sup>-4</sup> g.). Piese numismatice, înaintea expunerii procedurilor experimentale, au fost curățate mecanic folosind hârtie abrazivă de granulații diferite (80-1800 μm), după care au fost spălate sub jet continuu de apă distilată, iar cu hârtia de filtru au fost îndepărtați toți produșii de coroziune remanenți pe suprafața metalică. Aspectul monedelor curățate este evident îmbunătățit, atât avers cât și revers (figura 5.33 a și b). Pentru studierea comportării la factorii de mediu

atmosferici, monedele confecționate din argint, cupru și bronz, au fost expuse în zăpadă, folosind un cadru deschis, asigurându-se prezența continuă a zăpezii (figura 5.33 c și d).

După curățare mecanică monedele au fost recântărite, iar variația de masă  $\Delta m$  a fost utilă pentru aprecierea gradului de coroziune a monedelor după 8 zile și respectiv 15 zile (tabelul 5.9).

Moneda	Înainte de expunerea în zăpadă		După expunerea în zăpadă(15 zile)	
	<i>avers(a)</i>	<i>revers(b)</i>	<i>avers(c)</i>	<i>revers(d)</i>
Argint				
Cupru				
Bronz				

**Figura 5.33.** Imagini ale monedelor expuse la coroziune în zăpadă: înainte de coroziune (a și b); și după expunere (c și d).



**Figura 5.35.** Variația masei monedelor expuse la coroziune în zăpadă timp de 15 zile.

Se constată o pierdere a masei de 0,62 % pentru moneda de argint, 0,82 % pentru moneda de cupru, iar pentru moneda din bronz 0,70 %. Prin extrapolare în timp se poate afirma astfel că monedele de argint și din bronz sunt mai rezistente la coroziunea în zăpadă decât moneda din cupru, suprafața fiind mai corodată și o pierdere de masă mai mare.

## 5.5. CONCLUZII

Experimentele realizate pe diferite obiecte metalice și prezentate în acest capitol permit extragerea următoarelor concluzii:

- A fost studiată comportarea la coroziune a probelor din aliajul Cu-Zn (*tombac galben*) prin teste de coroziune accelerată în medii diferite: căldură umedă continuă, ceață salină și soluție salină de NaCl 3,5 %.
- Testele de coroziune accelerată realizate au indicat un comportament diferențiat al suprafețelor metalice, viteza de coroziune și rezistența la coroziune s-a modificat în funcție de mediile corozive testate.
- Pierderea de masă ( $\Delta_m$ ) funcție de timpul expunerii probelor metalice din tombac, indică valori superioare pentru testele de coroziune accelerată cu ceață salină, comparativ cu celelalte teste.
- Din imaginile SEM se observă formarea unui strat superficial de produși de coroziune care prezintă culoare mai închisă; datorită intensificării procesului de coroziune metalică (Cu, Al), prin compușii de oxizi formați pe suprafața probelor, confirmați și de difractogramele XRD.
- S-a realizat un studiu comparativ privind comportarea la coroziune a unor obiecte confecționate din materiale metalice diverse: brățară de argint, monedă din fier, alame, monede din argint, cupru și bronz în medii diferite (soluție salină, medii acide, atmosferă). S-au calculat variațiile de masă a probelor metalice funcție de timpul de expunere variabil.
- Probele metalice din fier se corodează mai accentuat în medii acide, cu viteza de coroziune mai mare, datorită elementelor de aliere, în comparație cu brățara din argint.
- Soluția salină de NaCl 3,5 % este un mediu coroziv, iar probele din fier sunt mai rezistente în mediul salin, cu pasivare rapidă, prin formare de particule de oxid la suprafața metalică, comparativ cu obiectele din argint care manifestă afinitate mărită pentru ionii  $Cl^-$  și o degradare sporită (accentuată).

## CAPITOLUL 6

### CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND TEHNICILE DE CURĂȚAREA ȘI EVALUARE A COROZIUNII LA MONEDE ȘI PIESE NUMISMATICE

#### 6.1. OBIECTIVELE CERCETĂRII

Monedele metalice sunt considerate dovezi prețioase, ce oferă informații ale perioadei în care au fost emise. Moneda adună atât un mesaj scris cât și unul iconografic prin reprezentări de figuri și respectiv metrologic, prin dimensiuni și greutate. Deteriorarea monedelor prin uzura de coroziune, reduce conținutul de metal (uneori metal prețios) din care sunt confecționate acestea, datorită proceselor complexe care au loc, respectiv unii oxizi formați prin interacțiuni cu suprafața monedei sau a piesei metalice [120, 121]. În acest context, experimentul nostru își propune studiul utilizării unor tehnici de curățare combinate pentru monede și pentru unele piese numismatice, confecționate din argint, cupru și bronz. Ca tehnici de curățare s-au utilizat: curățarea mecanică, curățarea chimică, curățarea cu ultrasunete și curățare prin tehnici electrochimice [122]. Totodată, monedele și piesele numismatice au fost expuse în soluții acide și saline și s-a evaluat comportarea la coroziune pe durate de timp variabile. Prin măsurători electrochimice (OCV și LP) s-a apreciat evoluția coroziunii pe suprafața monedelor sau pieselor expuse. În final, studiul de cercetare a stabilit și câteva modalități de conservare în timp a unor piese numismatice [123, 124].

#### 6.2. MATERIALE UTILIZATE ÎN STUDIUL EXPERIMENTAL

##### 6.2.1. Evaluarea inițială a pieselor

Pentru evaluarea coroziunii la monede au fost considerate un număr de monede confecționate din materiale metalice diferite. Pentru aceasta s-a făcut o evaluare inițială vizuală și prin cântărire. Piese numismatice confecționate din argint, cupru și bronz, au fost evaluate inițial organoleptic (vizual), analizându-le pe ambele fețe avers și revers. S-a constatat o coroziune avansată greu de îndepărtat doar prin simpla curățare mecanică (figura 6.1-prezentată în teză). Cea mai deteriorată dintre piese a fost moneda din cupru, pe ambele fețe.

#### 6.3. TEHNICI DE CURĂȚARE A PIESELOR NUMISMATICE

##### 6.3.2. Curățare cu ultrasunete

Pentru *curățarea cu ultrasunete* ca echipament s-a utilizat baia ultrasonică transsonic 370 ELMA, folosind apă distilată cu substanțe tensioactive (detergent). Curățarea pieselor numismatice utilizând tehnica cu ultrasunete a necesitat două etape. În *prima etapă* monedele de

argint, cupru și bronz au fost introduse în baia cu apă distilată cu substanțe tensioactive, având un pH neutru, folosind echipamentul transsonic timp de o oră. După ce au fost scoase din baie, monedele au fost spălate sub un jet de apă distilată, după care s-au uscat cu hârtie de filtru calitativă, fiind apoi supuse unei curățări mecanice cu hârtie abrazivă de granulație diferită (figura 6.2 a și c). În a doua etapă, piesele au fost din nou expuse procedurii de curățare cu ultrasunete, timp de 2 ore, folosind același tip de soluție și același echipament. În final, piesele au fost spălate sub un jet de apă distilată, uscate cu hârtie de filtru și curățate mecanic din nou cu hârtie abrazivă, apoi piesele au fost recântărite (tabelele 6.1; 6.2). Cea mai evidentă deteriorare s-a observat la moneda din cupru, prezentând coroziune în pitting la suprafață figura 6.2 b și d.

Monedă	Aspectul pieselor după tehnica de curățare cu ultrasunete			
	1h avers (a)	2 h avers(b)	1h revers(c)	2 h revers(d)
Argint				
Cupru				
Bronz				

**Figura 6.2.** Imaginile pieselor numismatice după curățare cu ultrasunete etapa I (1 h; a și c) și etapa II (2 h; b și d)

### 6.3.3. Curățare prin metoda chimică

Curățarea chimică a pieselor a fost efectuată prin scufundarea pieselor timp de 10 – 15 minute la temperatura mediului ( $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ), în soluții acide, formate dintr-un amestec de acid clorhidric și acid sulfuric în raportul de 1:1. Pentru măsurarea pH-lui și a conductivității s-a

utilizat aparatul CONSORT, un multiparametru, iar pentru măsurătorile electrochimice s-a utilizat potențiosstatul BIO-LOGIC SAS, funcțional cu ajutorul programului Ec – lab expres progres.

Scopul acestei tehnici este eliminarea unor produși superficiali prezenți pe suprafața metalică, care pot fi îndepărtați prin reacții chimice rapide. După expunere, piesele au fost spălate cu jet de apă distilată, uscate în aer și curățate mecanic cu hârtie abrazivă. Aspectul monedelor curățate (figura 6.4- prezentată în teză) este evident îmbunătățit, pe ambele fețe (avers și revers).

### **6.3.4. Evaluarea comportării electrochimice a pieselor numismatice**

Piesele metalice expuse tehnicilor de curățare anterior prezentate au fost supuse unor măsurători electrochimice, în apă distilată pură, folosind o celulă clasică cu trei electrozi: *electrodul de lucru* constituit din moneda de testat (EL), *electrodul de referință* din calomel saturat (ER) și *contraelectrodul* de Pt (EA) cu suprafața de 1 cm<sup>2</sup>. Ca electrod de referință s-a utilizat electrodul de calomel saturat ( $E^0_{SCE} = +0,241V/ENH$ ), fiind cel mai comun electrod utilizat în tehnicile electrochimice. S-au făcut inițial măsurători de potențial liber OCP (*open circuit potențial*) pentru timpi diferiți de imersare, pentru a evalua încărcarea suprafeței pieselor și a stabili potențialul de echilibru al suprafețelor. Valorile OCP la temperatura mediului ambiant în apă pură au fost măsurate între 30 s și 3600 s. S-au realizat de asemenea, măsurători de polarizare liniară (LP), prin curbe potențiodinamice, evaluându-se parametrii principali ai procesului de coroziune: potențial de coroziune ( $E_{cor}$ ), densitate de coroziune ( $i_{cor}$ ), viteza de coroziune ( $V_{cor}$ ) și rezistența de polarizare ( $R_p$ ) (capitolul7).

## **6.4. REZULTATE ȘI DISCUȚII**

### **6.4.1. Evaluarea restaurării pieselor prin tehnica de curățare cu ultrasunete**

Piesele utilizate pentru experiment sunt monede vechi din argint, cupru și respectiv bronz, care prezentau inițial o formă de degradare corozivă evoluată. Imaginile pieselor la starea lor inițială, (pe ambele fețe). În figura 6.1 (prezentată în teză) se observă o coroziune pronunțată a tuturor pieselor atât avers cât și revers. Dintre acestea, monedele din cupru prezentau aspectul cel mai corodat.

După o oră de curățare a pieselor în baia cu apă distilată și detergent folosind procedeul de curățare prin ultrasunete (figura 6.2), s-a observat o îmbunătățire a aspectului pieselor. După cea de-a doua etapă de curățare folosind același procedeu, s-a observat că aspectul monedei din bronz s-a îmbunătățit considerabil față de aspectul monedelor din argint și din cupru.

Putem afirma că tehnica de curățare prin ultrasunete se poate aplica cu succes la obiectele confecționate din metale nobile și seminobile. Piesele din Ag pentru revers au prezentat un aspect restaurat prin acest procedeu, fiind o tehnică utilă restaurării pieselor confecționate din acest metal (sau aliaj). Se observă și faptul că piesele din bronz au un aspect îmbunătățit vizibil prin această



tehnică de ultrasonare. Nu aceleași considerente se pot spune despre piesele din cupru, care s-au curățat doar într-un procent mult mai mic (~30%), comparativ cu monedele din argint și din bronz (50-60%).

Totodată, se poate afirma, că vechimea pieselor și modul de expunere în condiții variabile a lăsat amprenta unor defecte vizibile pe suprafața metalică, care nu pot fi eliminate definitiv prin tehnica de curățare folosind ultrasunetele.

#### **6.4.2. Evaluarea restaurării pieselor prin curățare mecanică**

După expunerea la tehnica de curățare cu ultrasunete, piesele numismatice au fost curățate mecanic, folosind hârtie abrazivă de dimensiuni diferite. Imaginile obținute sunt prezentate în figura 6.3. Se observă aspecte îmbunătățite pentru toate suprafețele metalice, atât avers, cât și revers comparativ cu aspectul imaginilor după ultrasonare. Așadar, combinarea celor două tehnici aduce un avantaj restaurării unor piese numismatice, cu costuri mici și investiții minime, iar rezultatele comparative sunt destul de evidente.

#### **6.4.3. Evaluarea restaurării pieselor prin curățare chimică**

Curățarea chimică prezintă unele avantaje (de exemplu îndepărtarea rapidă a unor produși formați), dar și dezavantaje. Este un proces rapid de îndepărtare a depunerilor de coroziune formate la suprafață, prin dizolvarea unor compuși formați. În același timp, suprafața pieselor este atacată chimic, în special, pentru piesele care sunt confecționate din metale sau aliaje nenobile și pot fi expuse din nou la un proces coroziv în timp. Prin expunerea pieselor testate în soluție acidă (un amestec de HCl:H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1:1) s-au îndepărtat unii produși de coroziune, nefiind diferențe semnificative între tipurile de monede folosite.

### **6.6. CONCLUZII**

- Pentru restaurarea obiectelor metalice de patrimoniu, s-au folosit diferite tehnici combinate.
- Tehnica de curățare prin ultrasunete se poate aplica cu succes la metalele nobile și seminobile, la obiecte și piese numismatice, iar cheltuielile sunt minime.
- Curățarea chimică este un proces rapid de îndepărtare a depunerilor de coroziune formate la suprafața materialelor metalice, dar în același timp, suprafața pieselor este atacată chimic, mai ales pentru piesele confecționate din materiale metalice nenobile.
- Prin evaluarea electrochimică a încărcării suprafețelor metalice ale monedelor din argint, cupru și bronz, s-a observat că la piesele din cupru sunt modificări esențiale ale valorilor potențialului liber ceea ce indică procese active la suprafață.

## CAPITOLUL 7. CERCETĂRI PRIVIND PROCESUL DE COROZIUNE A MONEDELOR ȘI PIESELOR NUMISMATICE

Piese numismatice curățate folosind tehnici de curățare prezentate la capitolul 6, au avut rolul de pregătire prealabilă a probelor metalice, în vederea supunerii la teste de coroziune accelerată, pentru a pune în evidență rezistența suprafețelor metalice în medii agresive. Pentru aceasta s-a evaluat prin procedee electrochimice încărcarea suprafețelor metalice (OCP) și s-au realizat măsurători de polarizare liniară (LP) prin expunere la coroziune accelerată în diferiți electroliți.

### 7.1. EVALUAREA ELECTROCHIMICĂ A SUPRAFETELOR METALICE

Piese numismatice restaurate folosind tehnicile prezentate la capitolul 6 au fost expuse în final unei evaluări a comportării electrochimice. Într-un montaj electrochimic cu trei electrozi, în care electrodul de lucru a fost piesa numismatică (din argint, cupru și bronz) s-au făcut evaluări ale potențialului de echilibru (OCP, *open circuit potențial*) la suprafața metalică. Figura 7.1 prezintă evoluția OCP la diferite intervale de timp, începând de la 30 s până la 3600 s (tabelul 7.1).

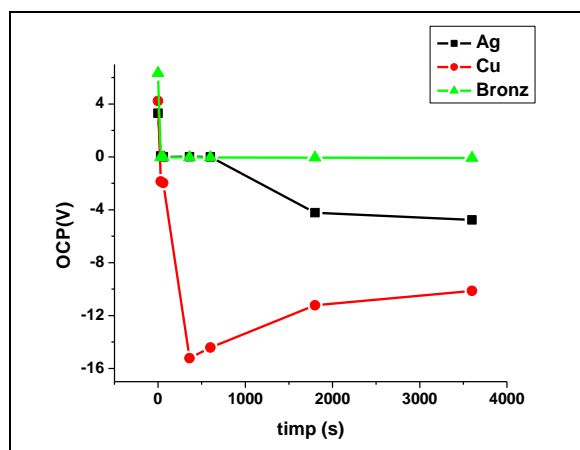
Se observă că în timp suprafața pieselor din bronz nu indică modificări esențiale în valoarea potențialului OCP, la 30 s baleierea este de -0,041 mV, iar după 60 s este -0,034 mV, după o oră se ajunge la -0,080 mV. La monedele din argint, după o oră de la începerea experimentului, se remarcă o modificare a potențialului, de la valori pozitive de +0,047 mV (la 30 s) spre valori negative de -19,767 mV (la 3600s). Suprafața pieselor din cupru indică după o oră de la măsurare modificări esențiale ale OCP-ului de la -1,8 mV (la 30 s) la -10 mV (la 3600 s). Aceste rezultate precizează ca fiecare suprafață metalică are un specific al încărcării electrochimice, iar potențialul liber suferă modificări în timp.

**Tabelul 7.1.** Evoluția potențialului de echilibru la suprafața pieselor numismatice

Monedă	m <sub>i</sub> (g)	Potențial de echilibru (OCP)(mV)					
		30 s	60 s	360 s	600 s	1800 s	3600 s
Argint	3,3000	+0,047	-0.040	-18,786	-6,833	-4,225	-19,767
Cupru	4,2316	-1,865	-1,973	-15,223	-14,418	-11,221	-10,134
Bronz	6,3248	-0,041	-0,034	-0,032	-0,049	-0,063	-0,080

În figura 7.1 este prezentată evoluția comparativă a valorilor OCP la monedele studiate, care confirmă stabilitatea remarcabilă a potențialului liber pentru monedele din bronz, comparativ cu

celelalte monede, cea mai instabilă fiind moneda din argint, un mediu favorabil proceselor corozive intense.



**Figura 7.1.** Variația potențialului liber (OCP) măsurat pe suprafața pieselor numismatice pentru timpi variabili.

Medalia aniversară din bronz (un obiect de patrimoniu privat) după ce a fost expusă procedurilor de curățare s-au efectuat măsurătorile electrochimice, iar pentru evaluarea încărcării electrochimice a medaliei din bronz s-a întrebuințat apă distilată pură. Rezultatele potențialului liber pe suprafața medaliei din acest experiment sunt prezentate în tabelul 7.2 (în teză), evaluarea valorilor OCP la diferite intervale de timp, începând cu 30 s și până la 3600 s. Se observă că suprafața medaliei din bronz inițial indică modificări esențiale, la 30 s baleierea este de -18,67 mV, iar după 60 s este la - 10,585 mV.

## 7.2. MĂSURĂTORI DE POLARIZARE LINIARĂ (LP)

Monedele din argint, cupru ori bronz sunt afectate de-a lungul timpului de procese de corozivitate, îndeosebi cele care au stat timp îndelungat și au fost descoperite în sol. Procesele corozive în sol pot fi de natură electrochimică și biologică și depind de asemenea, în mare măsură și de natura metalică a monedei, dar și de condițiile de mediu (umiditate, compoziția solului, temperatura, durată etc.). Procesele electrochimice se desfășoară la suprafața monedei și constă în transportul de sarcini electrice din conversia energiei chimice în energie electrică. Zonele mai puțin aerate constituie anodul (electrodul negativ), locul unde metalul se consumă, se corodează ( $M^0$  trece în  $M^{n+}$ ). Prin corozivitate electrochimică o porțiune a metalului se constituie în anod, iar o altă porțiune în catod, energia electrică disipându-se.

Pentru studiul evoluției polarizării liniare (LP) la monedele de argint, cupru și bronz s-a folosit potențiosstatul BIO-LOGIC SAS (figura 7.5) la care a fost cuplată o celulă electrochimică. Electrocul de referință (ER) a fost constituit din electrocul de calomel saturat SCE, ( $E_{SCE}^0 = +$

0,241V/ENH) sau electrodul Ag/AgCl ( $E_{Ag/AgCl}^0 = +0,240V/ENH$ ). Electrocul de lucru (EL) s-a constituit din monede și drept electrod auxiliar (EA) s-a utilizat electrocul de Pt cu suprafața activă de  $1\text{ cm}^2$ . După montarea celulei cu moneda de argint, ulterior cu cea de cupru, respectiv bronz, în celulă s-au introdus electroliți de  $H_2SO_4$  2N (electrolit acid), respectiv electroliți neutri de NaCl 0,5N (pH 5,5) și  $Na_2SO_4$  0,5N (pH 2).

Inițial, s-a fixat electrocul de referință, format din Ag/AgCl (în soluție NaCl saturată) și electrocul auxiliar din Pt ( $1\text{ cm}^2$ ) și s-au efectuat măsurători de polarizare liniară, în electrolit de NaCl 0,5N folosind programul Ec- lab expres progres. Figura 7.2 prezintă evoluția proceselor electrochimice la cupru, de unde se observă că  $E_{cor} = +0,12\text{ V}$ , iar  $i_{cor}$  este de  $-1,82\text{ mA/dm}^2$ . În figura 7.3 este prezentată curba de polarizare liniară (LP) a piesei numismatice din cupru.

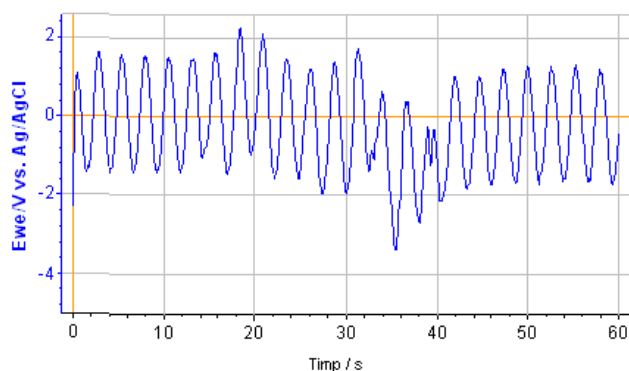


Figura 7.2. Evoluția potențialului liber (OCV) la piesa numismatică din cupru.

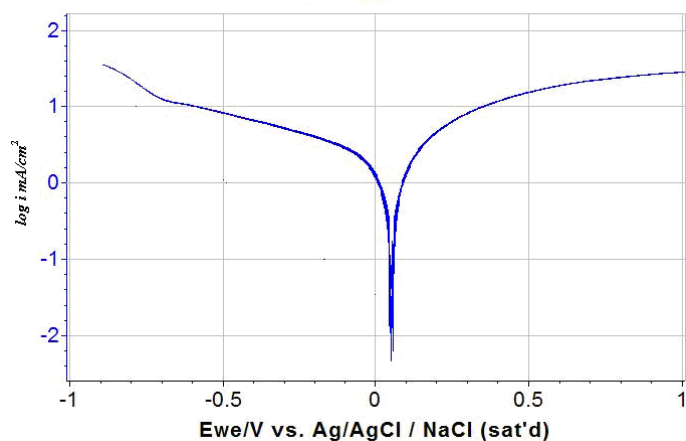
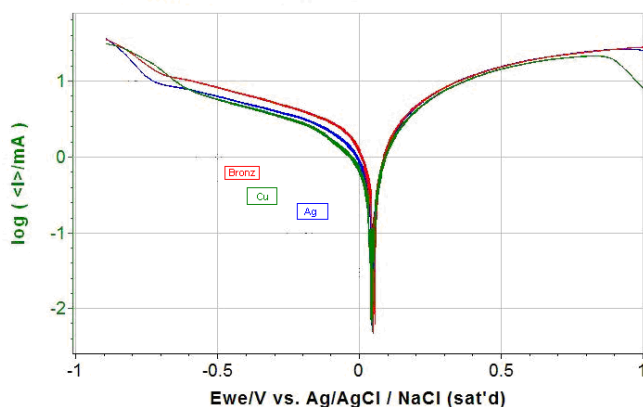


Figura 7.3. Curba de polarizare liniară (LP) la piesa numismatică din cupru.

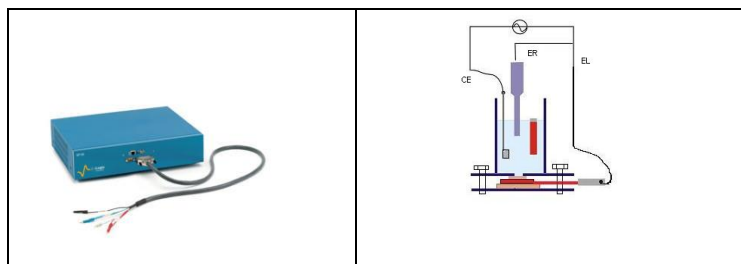
Comparativ pentru toate piesele numismatice, figura 7.4 indică curbele de polarizare liniară, realizate în soluție de NaCl 0,5N, folosind drept electrod de referință Ag/AgCl. Din curbele de

polarizare înregistrate nu se observă diferențe semnificative privind evoluția coroziunii în acest electrolit, dar este evidentă pasivarea monedelor pe ramura catodică. Potențialul de coroziune  $E_{cor}$  apare la +0,2 V.



**Figura 7.4.** Curbe de polarizare liniară (LP) pentru piesele numismatice.

Se observă o evoluție asemănătoare pentru toate probele, cu un domeniu de pasivare pe ambele sensuri, catodică și anodică mai evidentă pasivarea pe ramura catodică. Pentru un studiu mai evoluat s-a procedat la înlocuirea electrodului de referință, electrodul de Ag/AgCl fiind înlocuit cu electrodul de calomel saturat ( $E^0_{SCE} = +0,241$  V/ENH). Piesele metalice au fost supuse măsurărilor electrochimice, în electroliti diferiți, folosind aceeași celulă clasică electrochimică cu trei electrozi: electrodul de lucru (EL) constituit din monede, electrodul de referință (ER) și contraelectrodul (CE) de Pt cu suprafața de  $1\text{ cm}^2$ .

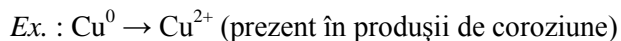
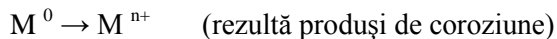


**Figura 7.5.** Echipamentul Bio – Logic SP 50 și celula electrochimică (EL – monede din Ag, Cu și bronz); ER - SCE saturat,  $E^0 = 0,241$  V/ENH; CE- Pt ( $1\text{ cm}^2$ ).

- **Evaluarea electrochimică a încărcării suprafețelor pieselor numismatice**

Piesele numismatice restaurate după tehnicile menționate anterior, au fost expuse evaluării electrochimice la coroziune accelerată în diferiți electroliti. Într-un montaj electrochimic cu trei

electrozi, în care (EL) a fost piesa numismatică, s-au făcut inițial evaluări ale potențialului liber (OCP) la suprafața metalică a pieselor (tabelul 7.1, figura 7.1).



### 7.2.1. Polarizarea liniară în soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N pentru monede

S-au efectuat măsurători în trei electroliți diferiți: un electrolit acid, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N și electroliți de săruri neutre cu ioni diferiți - NaCl 0,5N (pH 2) și respectiv Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N (pH 5,5). S-a baleiat potențialul de la -1V până la +1 V, cu o viteză de baleiere de 30 mV/ s. Rezultatele experimentale ale curbelor de polarizare liniară pentru cele trei monede în electrolitul Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N sunt prezentate în figura 7.6.

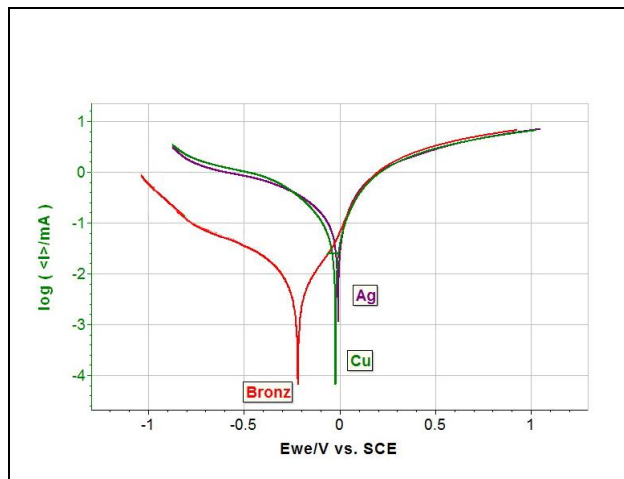
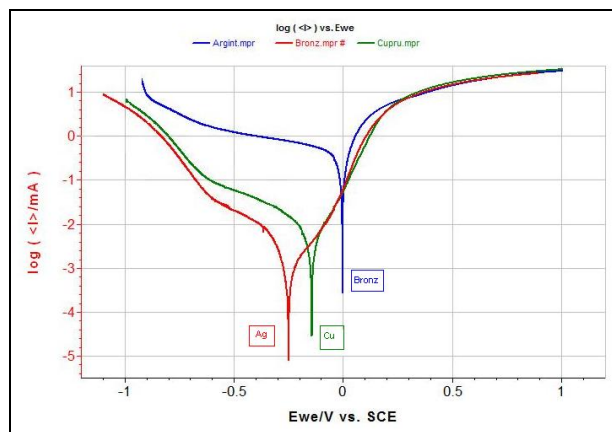


Figura 7.6. Curbe de polarizare liniară (LP) pentru monede în electrolitul Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N.

Din curbele de polarizare înregistrate se determină parametrii electrochimici precum  $E_{cor}$ ,  $i_{cor}$  și prin extrapolare, parametrii Tafel. Potențialul de coroziune  $E_{cor}$  pentru monedele de Cu și Ag se deplasează spre valori mai pozitive, ceea ce indică inițierea unor procese de coroziune mai pronunțate, comparativ cu moneda din bronz. Pentru densitatea de coroziune  $i_{cor}$  valoarea cea mai mică s-a obținut pentru moneda din bronz. Schematic evoluția parametrilor pentru monedele studiate se prezintă astfel:  $E_{cor} : Ag > Cu > Bronz$ ; iar pentru  $i_{cor} : Bronz < Cu < Ag$ .

### 7.2.2. Curbe de polarizarea liniară în electrolit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N pentru monede

S-au făcut măsurători electrochimice pentru monedele din Ag, Cu și bronz în soluții electrochimice folosind același echipament și celulă, utilizând electrolitul H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2N. Curbele de polarizare liniară înregistrate pentru cele trei monede sunt prezentate în figura 7.7.



**Figura 7.7.** Curbe de polarizare liniară pentru monede în electrolitul  $H_2SO_4$  2N.

Din figura 7.7 se observă o deplasare mai evidentă și distinctă a curbelor decât în electrolitul  $Na_2SO_4$  0,5N (figura 7.6). Valoarea cea mai mică a potențialului de coroziune  $E_{cor}$  a fost înregistrată la moneda de Ag, de  $E_{cor} = +0,22$  V/SCE, ceea ce indică faptul că argintul este mai rezistent în soluții acide, comparativ cu monedele de cupru și bronz. Evoluția sistematică este în ordinea:

**$E_{cor} : Ag > Cu > Bronz$  ; iar pentru  $i_{cor} : Bronz < Cu < Ag$ .**

Cu cât valoarea  $E_{cor}$  este mai pozitivă cu atât metalul este mai susceptibil pentru procesele de coroziune. Evaluarea parametrilor Tafel și a parametrilor  $V_{cor}$  și  $R_p$  este prezentată în tabelul 7.3 (în teză).

### **7.2.3. Curbe de polarizarea liniară în electrolit salin NaCl 0,5 N pentru monede**

S-au efectuat măsurători electrochimice și în electrolitul salin NaCl 0,5 N, un alt electrolit neutru care conține ioni  $Cl^-$ , în locul ionilor  $SO_4^{2-}$  pentru celălalt electrod testat (punctul 7.3.1). Curbele de polarizare liniară pentru cele trei monede sunt prezentate în figura 7.8. Parametrii electrochimici privind evoluția acestora, calculați din curbele de polarizare, pentru cei trei electroliți sunt prezentați în tabelul 7.3.

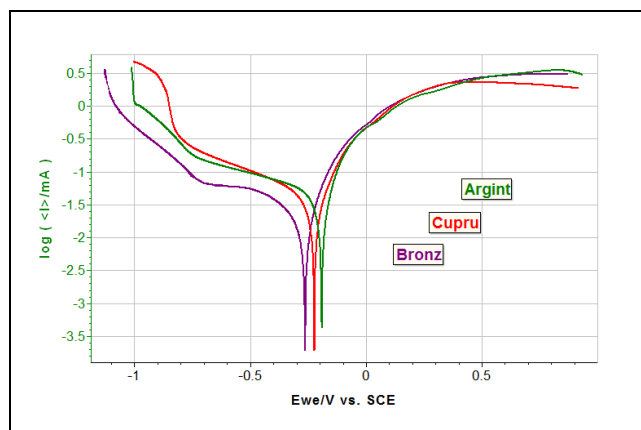


Figura 7.8. Curbe de polarizare liniară a monedelor în electrolitul salin NaCl 0,5 N.

Tabelul 7.3. Evaluarea comparativă a parametrilor electrochimici la teste de coroziune pentru monede, în electroliți diferiți

Natura electrolitului	$E_{cor}$ (mV)			$i_{cor}$ (mA/dm <sup>2</sup> )		
	Ag	Cu	bronz	Ag	Cu	bronz
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2N	0,022	-0,900	-0,135	-0,961	0,068	-2,259
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5N	-0,125	-0,128	-0,187	-0,250	-2,444	-2,956
NaCl 0,5N	-0,215	-0,226	-0,257	-1,554	-1,820	-1,780

Valorile obținute indică pentru potențialul de coroziune o evoluție cu următoarea ordine pentru:  $E_{cor}$  : Ag > Cu > Bronz. Pentru densitatea de curent este o evoluție cu ordinea:  $i_{cor}$ : Ag ~ Cu ~ Bronz.

### 7.3. CONCLUZII

- Studiul comportării la coroziune s-a realizat electrochimic, în electroliți diferiți: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 2N, NaCl 0,5N și Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5N. Deși au fost testați aceiași electroliți și în aceleași condiții, monedele numismatice fiind formate din metale și aliaje diferite au prezentat o comportare diferită. Astfel, în electrolitul acid, cel mai rezistent metal rămâne argintul, pe când într-un electrolit neutru, bronzul este mai rezistent, atât în prezența ionilor SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> cât și ai celor de Cl<sup>-</sup>.
- Moneda din bronz rezistă cel mai bine, bronzul dovedindu-se cel mai rezistent metal pentru testele electrochimice de coroziune, comportarea explicabilă și prin elementele specifice de aliere (Pb 25%, Sn 4%, Ni 2%).



- Obiectele din argint sunt mai rezistente decât cele confecționate din cupru, fiind un metal mai seminobil decât acesta.

## **CAPITOLUL 8**

### **STUDIUL COMPARATIV**

#### **AL COMPORTĂRII MATERIALELOR ȘI OBIECTELOR METALICE EXPUSE LA**

#### **COROZIUNE ACCELERATĂ ÎN MEDII AGRESIVE DIFERITE**

Factorii principali care influențează coroziunea se referă la natura (compoziția) și structura fazei metalice, compoziția chimică a mediului agresiv și modul cum se desfășoară procesele corozive cu influență decisivă pentru tipul de coroziune dezvoltat. Unul din factorii cei mai importanți, care stabilesc caracterul și viteza procesului de coroziune se referă la natura metalului respectiv. Cu cât metalul este mai stabil termodinamic, cu atât acesta este mai rezistent la acțiunea agentului agresiv (de exemplu Ag este mai corodabil decât Au, deși este un metal nobil). Din rezultatele experimentale obținute în studiul unor materiale metalice (Ag, Cu, alamă, tombac, fier) care au fost expuse la coroziune accelerată în diferite medii corozive se desprind următoarele constatări:

### **8.1. TESTUL DE COROZIUNE ACCELERATĂ CU CĂLDURĂ UMEDĂ**

#### **CONTINUĂ**

Probele metalice din tombac, indică o schimbare a aspectului suprafeței, culoarea este mai închisă, iar valoarea de reflexivitate este mai ridicată. La fel se poate observa și pentru probele din argint și fier, aspectul suprafeței probelor este modificat datorită produșilor de coroziune, a oxizilor formați, iar masa probelor variază în timp (figura 8.2 – în teză). După 48 h pentru tombac și 72 h pentru probele de argint și fier, se constată în general nemodificarea masei probelor expuse, ceea ce înseamnă că suprafața metalică este acoperită în întregime cu oxizi, care acționează ca o barieră protectoare în evoluția ulterioară a coroziunii. Coroziunea probelor de tombac este în medie de 0,07 mm/an, a probelor din argint este de 0,019 mm/an; comparativ pentru fier în profunzime este o coroziune de 0,09 mm/an (tabelul 8.1).

**Tabelul 8.1.** Parametrii specifici ai probelor metalice de tombac, argint și fier expuse la coroziune accelerată cu căldură umedă continuă

Timp (h)	m <sub>tombac</sub> (g)	V <sub>cor</sub> tombac (mm/an)	m <sub>Ag</sub> (g)	V <sub>cor</sub> Ag (mm/an)	m <sub>fier</sub> (g)	V <sub>cor</sub> fier (mm/an)
0	3,6359	-	1,0860	-	3,6298	-
24	3,6358	0,007	1,0859	0,028	3,6297	0,005
48	3,6357	0,011	1,0858	0,014	3,6293	0,012
72	3,6356	0,008	1,0857	0,019	3,6291	0,011
96	3,6355	0,006	1,0856	0,014	3,6291	0,008

## 8.2. TESTUL DE COROZIUNE ACCELERATĂ CU CEAȚĂ SALINĂ

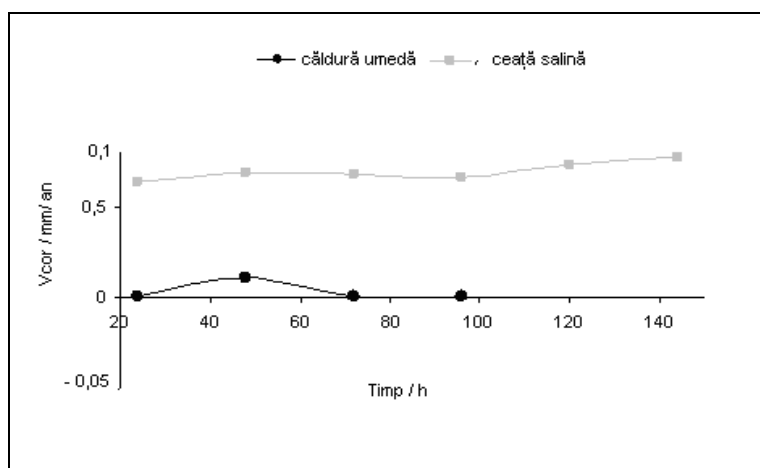
Probele metalice din tombac prezintă pe suprafața probelor un proces de oxidare superficial, vizibil cu ochiul liber și confirmat de asemenea de imaginile SEM (v. figura 6.3). La suprafața metalelor se observă formarea unor cavități de adâncime (cratere) prin procese corozive și pierderea de mici cantități de material (tabelul 8.2). Se formează un strat de oxid superficial iar procesul de coroziune este mai extins la suprafață. Așadar, tombacul expus unor condiții de coroziune mai agresive (ceață salină), se prezintă mai opac și de culoare mai închisă, cu capacitate de reflexie scăzută, datorită compușilor de oxizi micști formați pe suprafață. Se constată totodată, că viteza de coroziune este mai mare, prin expunerea în ceață salină, față de căldură umedă (tabelul 8.3), pierderea de masă este mai mare, ce induce și un proces accelerat de degradare corozivă prin fenomenul de pitting.

**Tabelul 8.2.** Parametrii specifici probelor metalice din tombac, argint și fier expuse la coroziune accelerată în ceață salină

Timp (h)	m <sub>tombac</sub> (g)	V <sub>cor</sub> tombac (mm/an)	m <sub>Ag</sub> (g)	V <sub>cor</sub> Ag (mm/an)	m <sub>fier</sub> (g)	V <sub>cor</sub> fier (mm/an)
0	3,6051	-	1,0790	-	3,6298	-
24	3,6045	0,063	1,0785	0,139	3,6262	0,174
48	3,6037	0,068	1,0779	0,153	3,6251	0,113
72	3,6033	0,068	1,0751	0,361	3,6210	0,142
96	3,6027	0,066	1,0741	0,341	3,6171	0,153
120	3,6018	0,073	1,0729	0,339	3,6131	0,161
144	3,6009	0,077	1,0718	0,334	8,6062	0,190

**Tabelul 8.3.** Viteza de coroziune a probelor metalice din tombac, argint și fier expuse la coroziune accelerată în căldură umedă și ceață salină

Proba	Densitatea (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>cor</sub> căldură umedă (mm/an)	V <sub>cor</sub> ceață salină (mm/an)
Tombac	8,20	0,32	4,70
Argint	10,50	0,58	13,61
Fier	7,86	1,32	28,65



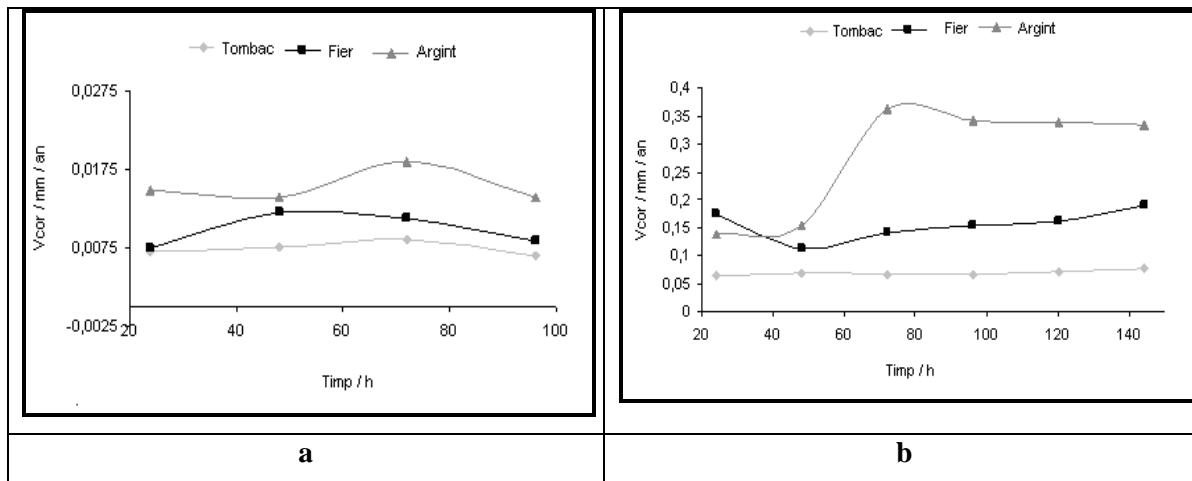
**Figura 8.1.** Variația vitezei la coroziune a probei de tombac expusă la:

—●— căldură umedă și —■— ceață salină.

Probele metalice din argint și din fier expuse la coroziune accelerată cu ceață salină, au prezentat de asemenea, suprafețe opace, datorită produșilor de coroziune formați (figura 6.19 – în teză). Argintul nu prezintă modificări morfologice esențiale, dar ambele probe prezintă o scădere a maselor, datorită distrugerilor corozive la expunerea în ceață salină, probele metalice din fier au prezentat viteza de coroziune mai mare.

Probele metalice din tombac, fier și argint expuse testului de coroziune accelerată cu ceață salină (figura 8.2) au indicat viteza de coroziune variabilă și valori mai mari, comparativ cu probele metalice expuse la coroziune în căldură umedă continuă. Această creșterea a vitezei de coroziune se datorează condițiilor mai agresive a mediului salin, deși, probele metalice indică în timp o rezistență bună la coroziune, datorită stratului de oxid format, care protejează împotriva evoluției ulterioare a agresivității mediului coroziv. Dacă probele metalice din tombac sunt expuse în soluție salină sintetică, NaCl 3,5 %, evoluția vitezei de coroziune indică o ușoară pasivare a suprafeței metalice, după 80 h de la expunere. Culoarea suprafeței probelor expuse

testelor, indică un proces de oxidare superficial, vizibil cu ochiul liber și confirmat de imaginile SEM (figura 6.1-în teză).



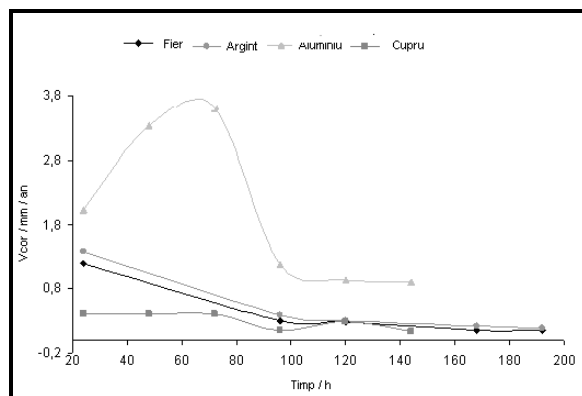
**Figura 8.2.** Variația vitezei de coroziune a materialelor metalice expuse la coroziune accelerată (♦ - tombac, ■ - fier și ▲ - argint) : a - căldură umedă și b – ceață salină.

### 8.3. TESTUL DE COROZIUNE ACCELERATĂ ÎN SOLUȚIE SALINĂ NaCl 3,5 %

Comparativ pentru probele metalice din cupru și aluminiu expuse prin imersie totală în soluția salină NaCl 3,5 %, se poate observa că viteza de coroziune este mai mare pentru probele din aluminiu, comparativ cu probele de cupru (figura 8.3). Probele metalice din cupru sunt mai rezistente la coroziune față de cele de aluminiu, care prezintă o coroziune intergranulară, datorită defectelor punctiforme existente pe suprafața metalică (figurile 6.8 și 6.9). Probele de argint indică o comportare similară probelor din cupru.

**Tabelul. 8.4.** Parametrii specifici pentru materialele metalice din aluminiu, cupru, fier și argint expuse la coroziune accelerată în soluție salină NaCl 3,5 %

Timp (h)	m <sub>Al</sub> (g)	V <sub>cor</sub> Al (mm/an)	m <sub>fier</sub> (g)	V <sub>cor</sub> fier (mm/an)	m <sub>Cu</sub> (g)	V <sub>cor</sub> Cu (mm/an)	m <sub>Ag</sub> (g)	V <sub>cor</sub> Ag (mm/an)
0	0,4019	-	8,6298	-	1,6676	-	1,0789	-
24	0,4016	2,028	8,6049	1,202	1,6674	0,409	1,07338	1,391
48	0,402	0,338	-	-	1,6672	0,409	-	-
72	0,4003	3,605	8,6038	0,314	1,667	0,409	1,07335	0,389
96	0,4012	1,183	8,5998	0,290	1,6673	0,153	1,07334	0,311
120	0,4012	0,947	8,6061	0,163	1,6669	0,286	1,07326	0,223
144	0,4011	0,901	8,6051	0,149	1,6672	0,137	1,07315	0,198



**Figura 8.3.** Variatia coroziei în soluție salină NaCl 3,5 %

(◆) – fier; (●) – argint; (▲) – aluminiu (■) – cupru.

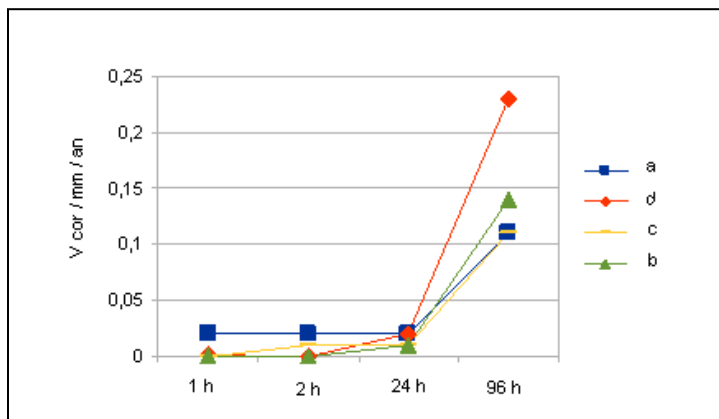
#### 8.4. TESTUL DE COROZIUNE ACCELERATĂ ÎN SOLUȚII ACIDE 2N

- **Probe de alamă (Cu-Ni-Zn) în soluție de acid acetic și de acid sulfuric**

Rezultatele experimentale pentru aceste probe expuse în medii acide diferite, confirmă că produșii de corozie au format o masă compactă într-un strat superficial pentru soluția de acid acetic, în timp ce pentru expunere în soluție de  $H_2SO_4$  2N, produșii de corozie au format la suprafața probei forme ovoidale, solidificate, cu un strat subiacent precum și craterice ce acumulează produșii de corozie (v. figura 6.14 - în teză).

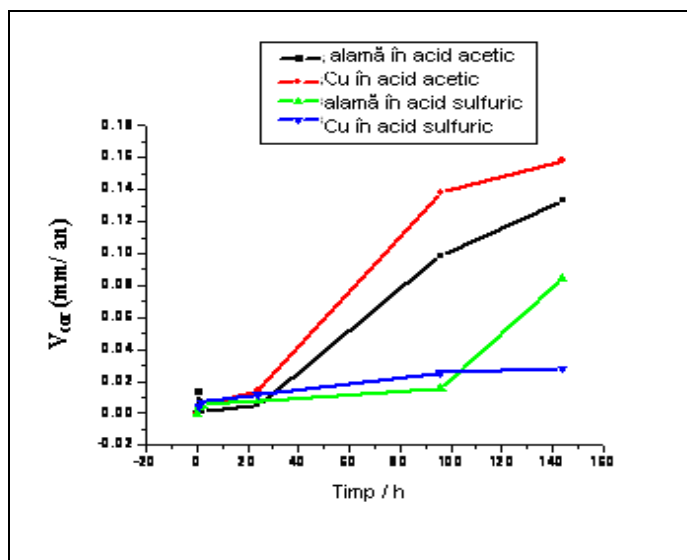
- **Probe de alamă în soluție de acid azotic și acid clorhidric**

Probele expuse în soluții de acizi, indică o pierdere de masă mai mare în HCl 2N, în comparație cu probele expuse în soluție de  $HNO_3$  2N, acesta fiind un mediu agresiv mai moderat. Elementele straturilor superficiale identificate la suprafața materialelor metalice din alamă, analizate prin metoda EDAX, au pus în evidență prezența unor elemente de tipul C, N, O, F, care confirmă existența unor produși de corozie formați (figura 6.16 - în teză). În figura 8.5 este prezentată viteza de corozie a monedelor din alamă care au fost expuse la corozie accelerată în soluție de acizi 2N. Se poate observa că moneda din alamă expusă în acid acetic a fost mai rezistentă la corozie; moneda din aliaj, expusă în acid sulfuric s-a corodat foarte intens.



**Figura 8.5.** Viteza de coroziune a monedelor din alamă expuse la coroziune accelerată în soluție de acizi 2N.

Evoluția pierderii de masă a probelor din cupru și alamă expuse în mediul acid 2N este prezentată în figura 8.6. Viteza de coroziune a probelor din cupru este mai mare în acid acetic comparativ cu probele din alamă, acest fapt poate fi explicat prin elementele de aliere care sunt mult mai rezistente în mediul acid. Pentru probele din alamă pierderea de masă este mai mare în acid acetic 2N decât în acid sulfuric 2N.



**Figura 8.6.** Evoluția vitezei de coroziune pentru cupru și alamă expuse în soluții de acizi 2N.

## 8.5. CONCLUZII

Din studiile experimentale realizate pe obiecte metalice diferite și în medii corozive agresive prezentate comparativ pot fi desprinse următoarele concluzii:

- În mediul salin corodarea este mai accentuată decât prin expunere la căldură umedă continuă, pentru probele metalice din argint, tombac și fier, iar intensificarea vitezei de coroziune se datorează condițiilor mai agresive ale mediului salin. Probele de tombac expuse la ceață salină, indică coroziune prin pitting, de asemenea, un proces de coroziune extins la suprafață și prezența de oxizi de coroziune formați la suprafață metalică.
- Datorită coroziunii extinse la suprafața metalică, unele probe metalice (de exemplu, Fe și Cu) prezintă în timp o rezistență mai bună la coroziune datorită stratului de oxid format, care protejează împotriva evoluției ulterioare, agresive a mediului, în profunzimea materialului.
- Probele metalice din aluminiu, în soluția salină sintetică NaCl 3,5 % indică coroziune intergranulară, datorită defectelor punctiforme existente pe suprafața metalică, pentru că aluminiul are rezistența slabă în mediul salin comparativ cu celelalte metale studiate.
- Moneda din aliajul de Cu – Ni – Zn expusă în soluție de acid sulfuric 2 N a fost mai puțin rezistentă la coroziune față de monedele din alamă expuse în aceleași condiții.
- Obiectele, materialele și monedele metalice testate indică îndeosebi coroziune la suprafață și pierderi de masă variabile, iar comportarea acestora diferă de la un material la altul (Ag, Cu, Al, fier, tombac, aliaje).
- Pentru protejarea și conservarea obiectelor metalice de mediile agresive sau intemperiiile atmosferice este de maximă importanță și necesitate economică și de patrimoniu, găsirea unor metode eficiente de protecție anticorozivă a acestora, acoperirea fiind soluția.
- Studiile electrochimice prin polarizare liniară rămân o alternativă eficientă, cu contribuții originale la studiul conservării și restaurării unor obiecte metalice de patrimoniu, cunoașterea comportării la acțiune corozivă și găsirea de soluții edificatoare în limitarea impactului sau în protejarea anticorozivă a acestora (*tombac, argint, aluminiu, cupru, alame*).

## **CAPITOLUL 9**

### **CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII DE CERCETARE**

#### **9.1. CONCLUZII GENERALE**

Obiectele de patrimoniu confecționate din diferite metale (Ag, Cu, Al, Ni etc.) sau aliaje (alamă, bronz, tombac) sunt expuse sistematic intemperiiilor atmosferice și sunt afectate în timp prin distrugere corozivă la suprafață sau în masă. Abordarea și tratarea problematicei expuse este mereu actuală și a făcut obiectul prezentei teze de doctorat.

Pe parcursul studiului s-a încercat punerea în evidență a unor aspecte privind comportarea la coroziune a unor obiecte metalice, fiind un proces complex și variat. Lucrarea are un suport documentar adecvat și contribuții originale prin experimente proprii.

Referitor la metodologia propusă în lucrare, se desprind următoarele concluzii:

1. Datorită mutațiilor climatice prin acțiunea factorilor de mediu (umiditatea, atmosfera, prezența sau absența oxigenului, atacul microorganismelor, aerul salin, poluarea industrială etc.), s-au observat degradările accentuate a obiectelor de patrimoniu. Cea mai mare responsabilitate pentru poluarea mediului o are omul, poluarea fiind rezultatul activității mai ales social – economice ale acestuia, în contextul fenomenelor și vieții secularizate.
2. Coroziunea este un proces complex datorită unor reacții chimice și electrochimice ori biochimice (ce implică organisme vii), iar factorii de influență ai procesului coroziv sunt importanți de a fi studiați, pentru a se găsi întotdeauna calea cea mai eficientă de protecție anticorozivă a obiectelor metalice de patrimoniu și din aceste motive, studierea coroziunii este esențială în conservarea metalelor de patrimoniu și realizarea unor restaurări eficiente în condiții optime.
3. Procesul de coroziune al obiectelor sau probelor metalice este diferențiat în funcție de natura acestora și de natura mediului coroziv, de durata de expunere la acțiune, de caracteristicile mediului (atmosfera, temperatura, umiditatea etc.).
4. Prin expunere în condiții de coroziune mai agresive, probele se prezintă cu suprafețe mai opace și s-au obținut valorile cele mai scăzute ale reflexivității pentru probele expuse la ceață salină.
5. Referitor la obiectele metalice din cupru, aluminiu și alamă, procesul de coroziune al probelor metalice este diferențiat în funcție de natura acestora și de natura mediului coroziv testat. Prin expunerea probelor în condiții de coroziune agresive, suprafața metalică devine mai opacă, mai închisă la culoare, indicând intensificarea procesului de degradare coroziv.



6. Pentru probele de cupru, rezistența la coroziune accelerată în soluția salină de NaCl 3,5 % este superioară comparativ cu probele din aluminiu, care prezintă o rezistență mai mică. Suprafața probelor de aluminiu indică procese complexe de coroziune evaluate prin imagini SEM ale microscopiei cu baleiere electronică.
7. Aspectul suprafețelor probelor metalice se schimbă datorită proceselor complexe de corodare superficială, fără să fie afectată prea mult rezistența la coroziune, fiind formate și filme pasive la suprafață cum ar fi în cazul fierului sau cuprului.
8. Testele electrochimice realizate prin curbe potențiodinamice indică formarea unor specii corozive, datorate fenomenului de pitting la suprafața metalică, iar defectele existente pot amplifica procesul de pitting.

## **9.2. CONTRIBUȚII ORIGINALE**

Studiul interdisciplinar (chimic, electrochimic, morfologic, structural etc.) oferă soluții în cunoașterea evoluției comportării la coroziune și în rezolvarea protejării obiectelor metalice de mediile agresive.

Lucrarea de doctorat, în urma studiilor efectuate aduce următoarele contribuții originale:

1. A fost studiată comportarea la coroziune a probelor din aliajul Cu – Zn (tombac galben) prin teste de coroziune accelerată în diferite medii: căldură umedă continuă, ceață salină și soluție salină NaCl 3,5 %. Analiza morfologică a suprafețelor metalice a fost efectuată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), iar caracteristicile cristalografice ale probelor au fost examinate prin difracție cu radiații X (XRD). Din imaginile SEM, se observă, formarea unui strat superficial de produși de coroziune la suprafață care prezintă o culoare mai închisă, datorită intensificării procesului de coroziune, prin produșii de oxizi formați pe suprafața probelor, confirmați de difractogramele XRD.
2. A fost monitorizată comportarea unor obiecte din cupru, aluminiu și alamă, precum și monede de argint, fier, expuse la teste de coroziune accelerată în medii corozive diferite (caldură umedă, ceață salină și în soluții de acizi diferiți). Produșii de coroziune formați la suprafață au fost analizați prin metoda spectroscopiei cu fotoelectroni XPS/ ESCA pentru a pune în evidență elementele chimice ale produșilor de coroziune formați la suprafață. Pentru probele din cupru rezistența la coroziune accelerată în soluție salină de NaCl 3,5% este superioară comparativ cu probele de aluminiu, care prezintă o rezistență mai slabă, datorită caracterului mai electropozitiv. Probele de alamă suferă coroziune în mediul acid, suprafața este mai degradată în mediul de acid sulfuric, decât în mediul de acid acetic. Analiza

XRD/SEM și spectroscopia cu fotoelectroi XPS/ESCA sunt instrumente utile în caracterizarea proceselor corozive la suprafața probelor metalice, indicând caracteristici structurale specifice și spectre elementare distincte pentru studiul comportării la coroziune a probelor testate.

3. S-a realizat un studiu al utilizării unor tehnici de curățare a monedelor și a unor piese numismatice, confecționate din argint, cupru și bronz. Tehnicile de curățare utilizate combinat au fost: curățarea mecanică, curățarea chimică, curățarea cu ultrasunete și tehnici electrochimice. Putem afirma că tehnica de curățare prin ultrasunete se aplică cu succes la obiectele confecționate din metale nobile și seminobile. Piesele din argint au prezentat o restaurare îmbunătățită prin această tehnică. Se observă faptul că piesele din bronz au un aspect îmbunătățit vizibil prin această tehnică de curățare cu ultrasunete, dar nu aceleași aprecieri se pot spune despre piesele din cupru, care s-au curățat într-un procent mult mai mic.

Totodată, vechimea pieselor și modul de expunere în condiții variabile a lăsat amprenta unor defecte de suprafață a obiectelor metalice, care nu pot fi eliminate complet prin tehnica de curățare cu ultrasunete. Curățarea chimică este o alternativă, fiind un procedeu rapid de îndepărtare a depunerilor de coroziune formate la suprafață, prin dizolvarea acestora (avantaj). În același timp, suprafața pieselor este atacată chimic, în special pentru piesele care sunt confecționate din metale sau aliaje nobile și pot fi expuse din nou unui proces coroziv în timp (dezavantaj).

4. S-au obținut variațiile de masă ale probelor metalice expuse în diferite medii agresive, funcție de durata expunerii probelor ceea ce indică o dinamică a proceselor corozive la suprafața metalică. De asemenea, a fost identificată coroziunea datorită fenomenului de pitting în special la probele de tombac și fier. S-a observat că existența defectelor pe suprafața obiectelor expuse în soluție de NaCl 3,5 %, intensifică procesul de pitting la probele expuse.
5. A fost efectuat studiul tehnicilor electrochimice privind evoluția coroziunii la monedele și piesele numismatice prin expunerea în soluții de medii diferite (soluții acide și saline) corozive agresive chimic. Piesele numismatice restaurate prin tehnici de curățare mecanic, ultrasonare și chimic, au fost expuse în final unei evaluări electrochimice. Într-un montaj electrochimic, cu trei electrozi, în care EL a fost piesa numismatică, s-au realizat evaluări ale potențialului de suprafață. Au fost, de asemenea, expuse în zăpadă și s-a evaluat comportarea la coroziune în timp. Prin măsurători electrochimice (OCV și LP) s-a apreciat evoluția coroziunii pe suprafața monedelor. Studiul elaborat poate stabili și modalități de conservare

în timp a pieselor numismatice. S-a observat că viteza și rezistența la coroziune a probelor metalice s-a modificat în funcție de mediile corozive și este specifică fiecărui tip de metal.

6. S-a efectuat analiza datelor experimentale prin utilizarea unor metode moderne, care au pus în evidență particularități ale procesului de degradare a obiectelor și materialelor metalice studiate.
7. S-a studiat viteza și rezistența la coroziune accelerată și produșii de coroziune formați.
8. S-a monitorizat comportarea la coroziune a materialelor și obiectelor metalice care au fost expuse la coroziune accelerată în medii agresive diferite.
9. A fost evaluată caracterizarea morfologică a straturilor superficiale pentru probele metalice prin microscopie cu baleiere electronică SEM, structura cristalină a fost analizată prin difracție cu radiații X (XRD), iar unii produși de coroziune formați la suprafață au fost investigați prin metoda spectroscopiei cu fotoelectroni XPS/ESCA.
10. S-a efectuat evaluarea electrochimică a comportării la coroziune, prin polarizare liniară în soluții acide și saline, pentru monedele confecționate din argint, cupru și bronz și au fost analizați principalii parametri electrochimici: potențialul de coroziune  $E_{cor}$ , densitatea de coroziune  $i_{cor}$ , rezistența la polarizare  $R_p$  și viteza de coroziune  $V_{cor}$ .

### **9.3. DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE**

Studiile de cercetare pentru obiectele de patrimoniu pot continua pe mai multe direcții:

- Continuarea unor studii privind degradarea obiectelor de patrimoniu care să beneficieze de conceptele folosite la ora actuala pe plan mondial și care nu au fost vizate în lucrare. Se pot menționa câteva direcții principale:
  - studiul eficienței acoperirilor protectoare folosite în restaurarea obiectelor metalice expuse mediilor agresive (metalice, filme organice, pigmenți, materiale compozite);
  - găsirea de noi modalități eficiente sinergice (testarea folosirii de inhibitori) în conservarea obiectelor metalice pentru a se evita degradarea acestora prin expunere în medii naturale;
  - studii interdisciplinare pentru acuratețea investigațiilor;
  - studii prin voltametrie ciclică pentru produșii de coroziune formați (patina în cazul bronzului).

## BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] Aries, Ph., *Timpul istoriei*, traducere de Junescu, R., București, 1997, p. 179.
- [11] \*\*\* Ministerul Culturii, *Norme de conservare a bunurilor care fac parte din patrimoniul cultural*, Ed., Museion, București, 1993.
- [16] Wellinder I.O., Leygraf C., *A study of copper runoff in an urban atmosphere*, Corrosion Science 39, 1997, p. 2039 – 2052.
- [17] Oesch S., *The effect of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, NO and O<sub>3</sub> on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel – the results of laboratory exposures*, Corr. Sci. 38, 1996, p. 1357 – 1368.
- [18] Corvo F., Perez T., Dzib L.R., Martin Y., Castaneda A., Gonzales E., Perez J., *Outdoor – indoor corrosion of metals in tropical coastal atmospheres*, Corr. Sci. 50, 2008, p. 220 – 230.
- [19] Corvo F., Perez T., Martin Y., Reyes J., Dzib L.R., Gonzalez-Sanchez J., Castaneda A., *Time of wetness in tropical climate consideration on the estimation of TOW according to ISO 9223 standard*, Corr. Sci. 50, 2008, p. 206 -219.
- [20] Sandu, I., Sandu, I.G., *Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale*, Ed., Performantica, Iași, 2005, vol. I, p. 38-46.
- [21] Antunes, R.A., Costa, I., Faria, de F., *Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure*, Materia 8 2003, p. 27 -34.
- [22] Sandu, I., Dima, A., Sandu, I.G., *Restaurarea și conservarea obiectelor metalice*, Ed., Corson, Iași, 2002, p. 95, 624 – 626.
- [24] Xiao, K., Dong, Ch., Li, X., *Corrosion Products and Formation Mechanism During Initial Stage of Atmospheric Corrosion of Carbon Steel*, Journal of Iron and steel, Research International, 2008, 15 ( 5), p.42 – 48.
- [26] Oh, S.J., Cook, D.C., Townsend H.E., *Atmospheric Corrosion of Different Steels in Marine, Rural and Industrial Environments*, Corrosion Science, 1999, p., 1687- 1702.
- [27] Corvo, F., Minotas, J., Delgado, J., Arroyave, C., *Changes in atmospheric corrosion rate caused by chloride ions depending on rain regime*, Corrosion Science, 47, 2005, p. 883 -892.
- [28] Dilmann, Ph., Mazaudier, F., Hoerl, S., *Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron. I Rust Characterisation of Ancient Ferrous Artefacts Exposed to Indoor Atmospheric Corrosion*, Corrosion Science, 2004, 46 (6), p. 1401- 1402.
- [29] Dilmann, Ph., Mazaudier, F., Hoerl, S., *Advances in Understanding Atmospheric Corrosion of Iron. II . Mechanistic Modeling of Wet-Dry Cycles*, Corrosion Science, 2004, 46 (6), p.1431- 1438.
- [33] Cârâc, G., și colab., *Electrochimie lucrări practice de laborator*, Ed. Academica, 2004.

- [34] Kim, H., *Corrosion process of silver in environments containing 0,1 ppm H<sub>2</sub>S and 1,2 ppm NO<sub>2</sub>*, Materials and Corrosion, 2003, vol. 54, p.243-250.
- [35] Bernardi, E., Chiavari, C., Martini, C., Morselli, L., *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes an evaluation of the dissolution rate of the alloying elements*, Applied. Physics. 2008, A 92, p.83 -89.
- [36] Wadsak, M., Aastrup, T., Wallinder, I.O., Leygraf, C., Schreiner, M., *Multianalytical in situ investigation of the initial atmospheric corrosion of bronze*, Corrosion Science, 2002, 44, p. 791 – 802.
- [37] Morselli, L., Bernardi, E., et al, *Chemical composition of wet and dry atmospheric depositions in an urban environment: local, regional and long range influences*, Atm. Chem. 2008, 29, 3, p. 146 – 150.
- [38] Bernardi, E., Chiavari, C., et al., *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain*, Corrosion Science, 2009, 51, p. 159- 170.
- [49] Stott PH., *Principles of growth and adhesion of oxide scales*, In: Lang E., editor. *The role of active elements in the oxidation behaviour of high temperature metals and alloys*, London, Elsevier Applied Science, 1998, p. 780-792.
- [50] Scott, D.A., *Copper and bronze in art: corrosion, colorants and conservation*, Getty Publications, 2002, p. 92.
- [51] Vassiliou, P., Ingo, G.M., Samara, C., De Caro T., *Corrosion Simulation of Ancient Cu – based Alloys by the Use of Laboratory alloys*, Second Inter. Conf. Ancient Greek Technology, Athens, 2006, p. 135- 141.
- [52] Nekanihi, T., Masuda, Y., Koumoto, K., *Deposition of gamma – FeOOH, Fe<sub>3</sub> O<sub>4</sub> and Fe on Catalyzed Substrates*, Journal of Crystal Growth, 2005, 284(1), p. 176.
- [53] Bersani, D., Lontiril, PP., Montenero, A., *Micro –Raman Investigation of Iron Oxide Films and Powders Produced by Sol-Gel Syntheses*, Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30 (5), p.355.
- [55] Refait, Ph., Memet, J-B., Bon, C., et al., *Formation of the Fe (II)- Fe (III) Hydroxysulphate Green Rust During Marine Corrosion of Steel*, Corrosion Science, 2003, 45 (4), p. 83.
- [56] Nassau, K., Miller, A.E., Graedel, T.E., *The reaction of simulated rain with copper, copper patina, and some copper compounds*, Corrosion Science, 1987, 27 (7), p. 703 – 719.
- [57] Ravich, I.G., *Annealing of brittle archaeological silver :microstructural and technological study*, 10<sup>th</sup> Triennial Meeting of the International Council of Museumus Committee for Conservation, preprints of the seminar, Washinton, DC, August 22-27, 1993. vol. 2, p. 792- 795.

- [58] Sandu, I.G., Sandu, I., Dima, A., *Aspecte moderne privind conservarea bunurilor culturale*, Ed. Performantica, Iași, 2007, vol. III, p. 173-195.
- [59] Bojin, D., și colectivul, *Microscopie electronică de baleiaj și aplicații*, Ed. AGIR, București, 2005.
- [64] Gheorghieș, C., *Analiza structurii fine a materialelor*, Ed. Tehnică, Științifică și Didactică, Cermi, Iași, 2007.
- [66] Refaey, S.A.M., Abd El Malak, A. M., Abdel-Fatah, H. T. M., Taha F., *Corrosion and inhibition of Cu-Zn alloys in NaCl solution by using permanganate and phosphate anions*, International Journal of Electrochemical Science, 2007, 2, p. 563 - 571.
- [67] **Hagioglu, P.**, Gheorghieș, C., Cantaragiu, A.M., Boiciuc, R., Țigău, N., *Corrosion Behaviour of Tombac Used in Cult Objects Manufacturing*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle of Metallurgy And Materials Science, No.2, 2009, p. 167 – 173.
- [68] **Hagioglu, P.**, Gheorghieș, C., Cantaragiu, A.M., *The influence of some corrosive environments of some alloys used in mint*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle II, Mathematics, Physics, Theoretical Mechanics, 2009, p. 381-387.
- [69] Gheorghieș, C., Gheorghieș, L., Oancea, C., **Hagioglu, P.**, Atanasiu, V. O., *On corrosion behavior of organic nanocomposite coatings*, International Scientific Conference, Advanced Materials and Technologies, UgalMat 2009, p. 132.
- [70] Badea, T., Popa, M., Nicola, M., *Știința și ingineria coroziunii*, Ed. Academiei Române, București, 2002, p. 49-50.
- [72] Alfantazi, A.M., Ahmed, T.M., Tromans, D., *Corrosion behavior of copper alloys in chloride media*, Materials & Design, 2009, 30 (7), p. 2425- 2430.
- [73] Antunes, R.A., Costa, I., Faria, de F., *Characterization of corrosion products formed on steels in the first months of atmospheric exposure*, Materials Research, 2003, 6 (3), p. 403 – 408.
- [74] Barah, R., Herting, G., Bahar, B., Herting, G., Odnevall Wallinder, I., Hakkila, K., Leygraf, C., Virta, M., *The interaction between concrete pavement and corrosion - induced copper runoff from buildings*, Environment Monit. Assess, 2008, p. 140; 175- 189.
- [75] Bernardi, E., Chiavari, C., Martini, C., Morselli, L., *The atmospheric corrosion of quaternary bronzes: The leaching action of acid rain*, Journal of Corrosion Science, 2009, p. 51, 159 – 170.
- [83] Kratschmer, A., Wallinder, I. O., Leygraf, C., *The evolution of outdoor copper patina*, Corrosion Science 2002, 44, p. 425 - 450.

- [84] Lan, T.T.N., Thoa, N.T.P., Nishimura, R., Tsujino, Y., Yokoi, M., Maeda Y., *Atmospheric corrosion of carbon steel in the southern part of Vietnam*, Corrosion Science, 2006, 48, p. 179 - 192.
- [85] Xiao, K., Dong, Ch., Li, X., *Corrosion products and formation mechanism during initial stage of atmospheric Corrosion of Carbon Steel*, Journal of Iron and Steel, Research International, 2008, 15 (5), p. 42 - 48.
- [89] Kamal, S., Jayaganthan, R., Prakash, S., Kumar, S., *Hot corrosion behavior of detonation gut sprayed Cr<sub>2</sub>C<sub>2</sub> – Ni Cr Coatings on Ni and Fe-based superalloys in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 60 % V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> environment at 900<sup>0</sup> C*, Alloys Comp 2008, 463 (1- 2), p. 358 – 372.
- [90] Kim, H., *Corrosion process of silver in environments containing 0,1 ppm H<sub>2</sub>S and 1,2 ppm NO<sub>2</sub>*, Materials and Corrosion, 2003.Vol. 54, p.243 -250.
- [94] Shi L., *Accelerated oxidation of iron induced by Na<sub>2</sub>DO<sub>4</sub> deposits in oxygen at 750<sup>0</sup>C – a new type low- temperature hot corrosion*. Oxid Met 1993, 40 (1-2), p. 197 – 211.
- [95] Sundararajan, T., Kurada, S., Itagaki, T., Abe, F., *Steam oxidation resistance of Ni-Cr ISIJ Int.* 2003, 43 (1), p. 104 -111.
- [98] Bersani, D., Lontiril, PP., Montenero, A., *Micro –Raman Investigation of Iron Oxide Films and Prowders Produced by Sol-Gel Syntheses*, Journal of Raman Spectroscopy, 1999, 30 (5), p. 355.
- [99] Vassiliou, P., Ingo, G.M., Samara, C., De Caro T., *Corrosion Simulation of Ancient Cu - based Alloys by the Use of Laboratoy alloys*, Second Inter. Conf. Ancient GreekTechnology, Athens, 2006. p. 135- 141.
- [100] Xiao, K., Dong, Ch., Li, X., *Corrosion Proucts and Formation Mechanism During Initial Stage of Atmospheric Corrosion of Carbon Stel*, Journal of iron and steel, Research International, 2008, 15 (5), p. 42 – 48.
- [103] Sandu, I. C. A., Bracci, I., Sandu, I., *The Art of Light in and from the sacred colors: a methodological approach to the study of ancient icons*, Proceeding of Science Meets Archaeology and Art History, Balkan Symposium on Archaeometry, Ed. Cobiss , Skopje, 2008, p. 71-73.
- [104] Sandu, I., Vasilache, V., Sandu, I. C. A., Hayashi, M., Ciocan, A., *A new method for determination of the normal range of variation of the hydrous equilibrium for wood*, 7<sup>th</sup> International Conference Wood Science and Engineering in the Third Millennium - ICWSE 2009”, “Transilvania” University Press, Braşov, 2009, p. 471 - 478.
- [105] Hayashi, M., Sandu, I., Ciocan, A., Vasilache, V., Sandu, I.C.A., *The impact of some active compounds implied in the preservation, upon physical-structural wood’s Characteristics*, 7<sup>th</sup>

International Conference Wood Science and Engineering in the Third Millennium - ICWSE 2009”, “Transilvania” University Press, Braşov, 2009, p. 441 - 451.

[106] Sandu, I., Vrînceanu, N., Coman, D., *Study of surface modifications of wool fabrics by UV excimer laser irradiation treatment*, în Revista de Chimie, Bucureşti, vol. 60 (9), 2009, p. 944-948.

[107] **Hagioglu, P.**, Gheorghieş, C., Cârâc, G., *Accelerated corrosion behavior of Cu –Zn tombac used in production of patrimony goods’*, Environmental Engineering and Management Journal, February 2011, Vol. 10, No. 2, p. 199- 203.

[108] Florea, B., **Hagioglu, P.**, Gheorghieş, C., Cantaragiu, A.M., Oancea, C., Atanasiu, O. V., *Corrosion behaviour of some metallic samples in NaCl solution*, Metalurgia Internațional 2011, vol. XVI, no. 11, p. 169 – 174.

[109] **Hagioglu P.**, Gheorghieş C., Cantaragiu A.M., Moisa S., *The accelerated corrosion behavior in saline environments of some samples made of tombac, copper and aluminiu*, Journal of Science and Arts , 2010. Year 20, No.1 (12), p. 153 -160.

[110] **Hagioglu P.**, Gheorghieş C., Cantaragiu A.M., Boiciuc R., Tigau N., *Corrosion Behaviour of Tombac Used in Cult Objects Manufacturing* The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle of Metallurgy and Materials Science, N.2 – 2009, p.159 -163.

[111] Gheorghieş C., Gheorghieş L., Oancea C., **Hagioglu P.**, Atanasiu O.V., *On corrosion Behavior of Organic Nanocomposite Coatings* The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, Fascicle IX, Metallurgy and Materials Science No. 2 – 2009, p.38 -41.

[112] **Hagioglu P.**, Gheorghieş C., *Materials used for manufacturing some objects from 1600 before Christ - 5-after Christ period* The 5<sup>th</sup> International Conference, ARTCAST, May 14-15 , 2010, Galati, Romania, pp. 83-93, Ed. Galati University Press, International Journal of Conservation Science April- June 2010, Vol. I, Issue 2, p.113-122.

[113] **Hagioglu P.**, Gheorghieş C., *New techniques for art conservation* Conferința Internațională ARTCAST, 9 – 10 May 2008, Galați, Ed. Europlus Publishing House, p. 76 -78.

[114] **Hagioglu P.**, Gheorghieş C., Cantaragiu A.M., Moisa S., *Tests of accelerated corrosion to salted mist and continuous damp heat of some silver, tombac and iron – zinc samples*, First International Conference Analytical and Nanoanalytical Methods for Biomedical and Environmental Sciences IC – ANMBES 2010, Brasov, 18<sup>th</sup>- 20<sup>th</sup> 2010, Edit. Transilvania University Press, 2010, p. 124.



- [115] **Hagioglu P.**, Gheorghies C., Oancea C., Cantaragiu A.M., Atanasiu O.V., Moisa S., *Studies of accelerated corrosion in acid solution and sodium chloride on some alloys used for coins manufacture* First International Conference Analytical and Nanoanalytical Methods for Biomedical and Environmental Sciences IC – ANMBES 2010, Brasov, June 18<sup>th</sup> – 20<sup>th</sup>, 2010, Edit. Transilvania University Press, p. 128.
- [116] **Hagioglu P.**, Gheorghies C., Cantaragiu A.M., Moisa S., *The accelerated corrosion behavior in saline environments of some samples made of tombac, copper and aluminium*, The 2<sup>nd</sup> National Conference on “Applied Sciences In Environmental and Materials Studies, April 28 -30, 2010, Targoviste , Romania, Ed. Academiei Oamenilor de Știință din Romania, București, p. 48.
- [117] **Hagioglu P.**, Gheorghies C., Cantaragiu A.M., Boiciuc R., Tigau N., *Corosion Behaviour of Tombac Used in Cult Objects Manufacturing* The Material Science, Enviroment and Health (ISAP) November 28 -29<sup>th</sup>, 2009, Galati , Romania p.159 -163.
- [118] **Hagioglu P.**, Gheorghies C., Cantaragiu A.M., *The influence of some corosive enviroments ao some aloys used in mint*, International Symposium on Applied Physics, Material Science, Enviroment and Health (ISAP) November 28<sup>th</sup> -29<sup>th</sup>, 2009, Galați , Romania, p. 164- 170.
- [119] **Hagioglu P.**, Gheorghies C., *Metallic Materials used in manufacturing some cult objects*, International Scientific Conference, Advanced Materials and Technologies, UgalMat 2009, Vol. II, Ed. Galați, University Press, p. 446 – 450.
- [120] **Hagioglu, P.**, Gheorghies, C., Cantaragiu, A. M., *The influence of some corrosive environments of some alloys used in mint*, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, 2009, Fascicle II, Mathematics, Physics and Theoretical Mechanics, p. 381-387.
- [122] **Hagioglu, P.**, Cantaragiu, A. M., Tudorancea, A., Gheorghies, C., Cârâc, G., *Study on cleaning and anticorrosive protection of some metallic patrimony objects (poster)*, The 10<sup>th</sup> International Conference on Colloids and Surfaces Chemistry, Galati, România, June 9<sup>th</sup> – 11<sup>th</sup> 2011, p. 133.
- [123] **Hagioglu, P.**, Doni, Z., Gheorghies, C., Cârâc, G., *Cleaning techniques and corrosion assessment of numismatic coins* The 10<sup>th</sup> International Conference on Colloids and Surfaces Chemistry, June 9<sup>th</sup> – 11<sup>th</sup> 2011, Galați, România, p.121.
- [124] **Hagioglu, P.**, Cantaragiu, A.M., Gheorghies, C., *Coservation techniques of some patrimony objects*, The Annals of “Dunărea de Jos” University of Galați, Fascicle II, Mathematics, Physics, Theorettical Mechanics, p. 388 – 391