

 <p>UNIVERSITAS GALATIENSIS</p>	<p>Universitatea Dunărea de Jos din Galați www.ugal.ro</p>
 <p>ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE FUNDAMENTALE ȘI INGINEREȘTI PhD</p>	<p>Școala Doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești http://www.ugal.ro/studii/doctorat/scoli-doctorale/scoala-doctorala-de-stiinte-fundamentale-si-ingineresti</p>
 <p>Centrul de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) www.cc-ites.ugal.ro</p>	

REZUMAT TEZ DE DOCTORAT

**STUDIUL DEGRADĂRII PRIN COROZIUNE ȘI
ÎMBUNĂȚIREA METODELOR DE PROTECȚII
ANTICOROZIVE A STRUCTURILOR METALICE ÎN
MEDIUL MARIN**

**Doctorand
Ing. Lauren iu MARDARE**

**Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ**

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 14

**GALA I
2019**

REZUMAT

TEZ DE DOCTORAT

STUDIUL DEGRADĂRII PRIN COROZIUNE ȘI ÎMBUNĂȚIREA METODELOR DE PROTECȚIE ANTICOROZIVE A STRUCTURILOR METALICE ÎN MEDIUL MARIN

Doctorand
Ing. Lauren iu MARDARE

Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ

Doctorand,
Ing. Lauren iu MARDARE

Președinte
Conducător științific,
Referenți științifici

Prof. univ. dr. ing. Gabriela BHRIM
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ
Prof. univ. dr. ing. Petric VIZUREANU
Prof. univ. dr. ing. Cristian PREDESCU
Prof. univ. dr. chim. Geta CĂRĂC

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 14

GALA I
2019

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI

- Seria I 1: **Biotehnologii**
Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
Seria I 3: **Inginerie electric**
Seria I 4: **Inginerie industrial**
Seria I 5: **Ingineria materialelor**
Seria I 6: **Inginerie mecanic**
Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rural**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
Seria E 2: **Management**
Seria SSEF: **știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE

- Seria U 1: **Filologie- Englez**
Seria U 2: **Filologie- Român**
Seria U 3: **Istorie**
Seria U 4: **Filologie - Francez**

Domeniul fundamental MATEMATIC ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

- Seria M: **: Medicin**

CUPRINS

TITLU CAPITOL	Pag.
Titlul tezei	i
Comisia	iii
Motto.....	v
Cuvânt înainte	vii
Cuprins	1
List figuri.....	5
List tabele.....	11
Simboluri și Abrevieri	13
INTRODUCERE	15
CAPITOLUL I	
ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ÎN	
INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI DE	
DOCTORAT.....	19
1.1. Principalele realizări în domeniul materialelor utilizate în construcții	
navale.....	21
1.1.1 Structurile expuse acțiunii de degradare în mediul marin.....	21
1.1.2. Coroziunea marin	23
1.1.3. Coroziunea electrochimică	23
1.1.4. Forme de coroziune caracteristice mediului marin	27
1.1.5. Zonele de risc ale structurilor marine pentru apariția coroziunii.....	31
1.2. Utilizarea metodelor de protecție anticorozive.....	34
1.2.1. Protecția Catodic	35
1.2.2. Acoperirile organice.....	36
1.2.3. Acoperiri de protecție anticorozivă polimerice.....	37
1.2.3.1. Rășinile epoxidice.....	37
1.2.3.2. Acoperirile metalice.....	38
1.2.3.3. Acoperirile anorganice.....	41
1.3. Caracterizarea specifică a materialelor în sistemele navale.....	41
1.3.1. Oeluri.....	42
1.3.1.1. Oelurile inoxidabile.....	45
1.3.2. Fonte.....	47
1.3.3. Aluminiul și aliajele de aluminiu.....	47
1.3.4. Aliajele de cupru.....	49
1.3.5 Titanul și aliajele de titan.....	50
1.4. Concluzii privind importanța modificării suprafețelor pentru creșterea	
duratei în exploatarea componentelor.....	51
1.5. Direcții de cercetare rezultate din analiza bibliografică	51
1.6. Obiective propuse și program de cercetare experimental	52
1.7 Bibliografie capitol I.....	53



CAPITOLUL II**MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE..... 65****2.1. Materiale suport..... 65**

2.1.1. O elul și aliajele sale..... 65

2.1.2. Acoperiri de protecție polimerice..... 69

2.1.2.1. Rășinile epoxidice..... 70

2.1.2.2. Vopsea acrilic poliuretanic 72

2.1.2.3. Electroliți folosiți la evaluarea comportamentului la coroziune..... 73

2.2. Metode, tehnici pentru protecția suprafețelor 74

2.2.1. Pregătirea probelor de oțel naval E32 cu diferite acoperiri de protecție polimeric supuse testelor de coroziune electrochimic în apa de mare..... 74

2.2.2. Realizarea acoperirilor de protecție polimerice anticorozive 76

2.2.2.1. Mixarea componentelor 76

2.2.2.2. Prepararea nanocompozitului de TiO₂..... 77**2.3. Caracterizarea comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 și a acoperirilor de protecție polimerice simple și acoperiri cu matrice polimeric armat cu nanoparticule de dioxid de titan (TiO₂) prin metode electrochimice 78**

2.3.1. Echipamente și aparatură folosite la evaluarea comportamentului la coroziune 78

2.3.1.1. Realizarea electrozilor de lucru (WE - working electrode) 78

2.3.2. Protocoale experimentale și metode electrochimice utilizate pentru caracterizarea comportamentului la coroziune..... 79

2.3.2.1. Potențialul în circuit deschis (OCP)..... 80

2.3.2.2. Rezistență de polarizare liniară (RP)..... 80

2.3.2.3. Polarizarea în regim potenciodynamic (PD)..... 81

2.3.2.4. Voltmetria ciclică (CV)..... 83

2.3.2.5. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)..... 83

2.4. Metode și tehnici experimentale de caracterizarea morfologică și structurală a oțelului naval E32 cu diferite pelicule polimerice de protecție anticoroziv 87

2.4.1. SEM – EDX..... 87

2.4.2. Rugozități..... 88

2.4.3. Durități, microdurități..... 89

2.4.4. Difracția cu raze X (XRD)..... 89

2.4.5. Evaluarea proprietăților hidrofobe ale suprafețelor 91

2.5. Concluzii parțiale..... 92**2.6. Bibliografie capitol II..... 94****CAPITOLUL III****INFLUENȚA PARAMETRILOR DE LUCRU ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR POLIMERICE DE PROTECȚIE ANTICOROZIVA ÎMPOTRIVA COROZIUNII 99****3.1. Microduritatea oțelului naval E32 și a acoperirilor de protecție anticoroziv 99****3.2. Grosimi de strat..... 101****3.3. Rugozitatea suprafețelor studiate 102****3.4. Hidrofobicitatea suprafețelor studiate 106**

3.4.1. Măsurarea unghiului de contact 106

3.4.2. Rezultate obținute pentru unghiul de contact al suprafețelor studiate . 106



3.5. Concluzii parțiale.....	109
3.6. Bibliografie capitol III	110

CAPITOLUL IV

CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A OTELULUI NAVAL E32 CU FILMULUI DE PROTECȚIE ANTICOROZIV	113
--	-----

4.1. Caracterizarea morfologică a suprafețelor prin microscopie electronică cu scanare	113
4.1.1. Caracterizarea morfologică a suprafețelor înainte de coroziune.....	113
4.1.2. Caracterizarea morfologică a suprafețelor după coroziune.....	114
4.2. Analiza compozițională SEM – EDX	115
4.2.1. Analiza compozițională a suprafețelor oțelului E32 în stare neprotejată	116
4.2.2. Analiza compozițională a suprafețelor filmului de protecție anticoroziv oferit de grundul epoxidic	116
4.2.3. Analiza compozițională a suprafețelor filmului de protecție anticoroziv oferit de grundul epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final	107
4.2.4. Analiza compozițională a suprafețelor filmului de protecție anticoroziv oferit de grundul epoxidic armat cu nanoparticule de TiO ₂	118
4.3. Difracție de raze X (XRD)	118
4.4. Concluzii parțiale	125
4.5. Bibliografie capitol IV	127

CAPITOLUL V

COMPORTAREA ÎN TIMP LA COROZIUNE A OTELULUI NAVAL CU FILMULUI DE ACOPERIRE DE PROTECȚIE POLIMERIC ÎN APA DE MARE NATURAL	129
---	-----

5.1. Influența timpului în procesul de coroziune a oțelului naval E32 cu filmul de acoperire de protecție anticoroziv	129
5.1.1. Evoluția potențialului liber – OCP.....	130
5.1.2. Rezistența de polarizare liniară – Rp.....	131
5.1.3. Evaluarea rezistenței la coroziune prin metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică – EIS.....	134
5.2. Evaluarea evoluției rezistenței de polarizare din datele EIS în perioada de imersie de 98 de zile	139
5.3. Concluzii parțiale	142
5.4. Bibliografie capitol V	144

CAPITOLUL VI

ÎMBUNĂȚĂRIREA PERFORMANȚELOR ANTICOROZIVE A GRUNDULUI POLIMERIC PRIN ADAOSUL DE NANOPARTICULE DISPERSE DE OXID DE TITAN ÎN OBIECTIVELE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE	147
---	-----

6.1. Evoluția comparativă a potențialului liber	147
6.2. Influența grundului polimeric armat cu nanoparticule de TiO₂ asupra curbelor de polarizare potențial-dinamic	148
6.3. Influența adăosului de nanoparticule de TiO₂ în grundul polimeric asupra curbelor de voltametrie ciclică comparative	150
6.4. Influența adăosului de nanoparticule de TiO₂ în grundul polimeric	



asupra rezistenței la coroziune evaluat prin spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)	151
6.5. Influența adăugării de nanoparticule de TiO₂ în grundul polimeric asupra rezistenței la coroziune evaluat în cele trei locații din apă Mării Negre	155
6.6. Concluzii parțiale	156
6.7. Bibliografie capitol VI.....	157

CAPITOLUL VII**ÎMBUNĂȚĂRIREA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRUCTURILOR DIN OTEL NAVAL EH36 SUDATE PRIN ACOPERIRE CU GRUND POLIMERIC MODIFICAT CU NANOPARTICULE DE TiO₂****159**

7.1. Rugozitatea și microduritatea suprafețelor studiate	159
7.2. Evoluția comparativă a potențialului liber	160
7.3. Rezistența de polarizare comparativ rezultat din măsurarea a 50 diagrame de polarizare liniară	161
7.4. Influența nanoparticulelor de TiO₂ din grundul polimeric modificat asupra rezistenței la coroziune evaluat prin trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	163
7.5. Concluzii parțiale	166
7.6. Bibliografie capitol VII	167

CAPITOLUL VIII**CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE ȘI DIRECȚII ULTERIOARE DE CERCETARE****169**

8.1. CONCLUZII GENERALE	169
8.1.1. Concluzii generale privind comportamentul la coroziune a oțelului naval E32 imersat în apă de mare natural	169
8.1.2. Concluzii generale privind comportamentul la coroziune și creșterea rezistenței la coroziune a structurilor sudate din oțel EH36	171
8.2. Perspective și direcții ulterioare de cercetare.....	171

CAPITOLUL IX**CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE****173**

9.1. Contribuții personale	173
9.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare	174
9.2.1. Publicații în jurnale cotate ISI	174
9.2.2. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale	174
9.2.3. Lucrări și postere prezentate la congrese naționale, workshop-uri și seminarii	174
9.2.4. Lucrări și postere prezentate la congrese internaționale, workshop-uri și seminarii	175
9.2.5. Lucrări și postere prezentate la congrese naționale	178
9.2.6. Premiera rezultatelor cercetării de către UEFISCDI	178
9.2.7. Citiri ISI (Clarivate Analytics)	179

--/--



LISTA FIGURILOR

Nr. crt.	Număr și legendă figură	Pagina
1	Figura 1.1. Reprezentarea schematică a clasificării tipurilor de coroziune [adaptat după 1.13]	24
2	Figura 1.2. Forme de coroziune localizate clasificate macroscopic și microscopic [adaptat după 1.13]	27
3	Figura 1.3. Forme de pittinguri produse pe suprafața metalelor și a aliajelor de metal [adaptat după 1.49]	28
4	Figura 1.4. Formarea coroziunii localizate sub formă de pitting în apa de mare [adaptat după 1.49]	29
5	Figura 1.5. Mecanismul de formare a coroziunii în crevasă prin limitarea accesului oxigenului [adaptat după 1.49]	29
6	Figura 1.6. Reprezentarea schematică a interacțiunii dintre coroziune și uzur în mecanismul tribocoroziunii [adaptat după 1.39]	33
7	Figura 1.7. Coroziune - eroziune datorată curgerii curentului de apă pe suprafața metalului imersat [adaptat după 1.49]	34
8	Figura 1.8. Reacțiile anodice și catodice aparute în timpul imersiei în apa de mare a unui material metalic [adaptat după 1.49]	44
9	Figura 1.9. Reacțiile anodice și catodice aparute în timpul imersiei în apa de mare a unui material metalic [adaptat după 1.49]	45
10	Figura 2.1. a) Pregătirea componentelor în vederea sudurii, b) proba EH36PAWJ după încovoiere încrucișată cu răsucire comprimată, c) proba EH36PAWJ după prelevare și șlefuire de suprafață.	68
11	Figura 2.2. Sistemul de acoperire de protecție anticorozivă utilizat în cadrul experimentului	70
12	Figura 2.3. Reprezentarea schematică a etapizării proceselor de lucru în vederea caracterizării comportamentului la coroziune a oelului naval E32 și a acoperirilor de protecție polimerice	74
13	Figura 2.4. Oel naval E32 sablat cu Sa 2 ½	75
14	Figura 2.5. Reprezentarea schematică a dispersiei nanoparticulelor de TiO ₂ în solvent	77
15	Figura 2.6. Reprezentarea schematică a probelor de oel E32 folosite ca electrod de lucru după pregătire înainte de expunerea la testele electrochimice de coroziune	79
16	Figura 2.7. Reprezentarea schematică a set-upului experimental folosit în testele de coroziune pentru oelul naval E32 cu diferite acoperiri de protecție polimerice	79
17	Figura 2.8. Determinarea domeniilor de activitate la interfața material/electrolit prin utilizarea curbelor de polarizare potiodinamică	82
18	Figura 2.9. Identificarea apariției coroziunii localizate în puncte prin trasarea curbelor de voltametrie ciclică	83

19	Figura 2.10. Reprezentarea circuitului electric echivalent utilizat în simularea și modelarea matematică a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică și determinarea rezistenței de polarizare, unde R_1 este rezistența soluției (electrolitului), CPE - elementul constant de fază și R_p care reprezintă rezistența de polarizare a materialului analizat.	85
20	Fig. 2.11. Reprezentarea Nyquist a datelor de spectroscopie de impedanță electrochimică [adaptat după 2.34, 2.35]	85
21	Figura 2.12. Reprezentarea Bode a spectroscopiei de impedanță electrochimică a) logaritmul din frecvență ($\log \omega$) vs. logaritmul din valoarea absolută a impedanței ($\log Z $) și b) din frecvență ($\log \omega$) vs. unghiul de fază (ϕ).	86
22	Figura 2.13. Reprezentarea circuitului echivalent cu două elemente constante de fază	86
23	Figura 2.14. Principiul de scanare a Microscopului electronic de scanare cu baleiaj (SEM)	88
24	Figura 2.15. reprezentarea schematică a principiului de difracție de raze X	88
25	Figura 2. 16. Reprezentare grafică a măsurării parametrilor de rugozitate cu rugozimetrul	89
26	Figura 2.17. Principiul de difracție de raze X. [Adaptare după 2.61].	90
27	Figura 2.18. Reprezentarea schematică a unghiului de contact format între suprafața materialului și lichidul celor trei tensiuni la interfața diferite [Adaptare după 2.64]	91
28	Figura 2.19. Reprezentare schematică a echipamentului utilizat în evaluarea umectării suprafețelor prin determinarea unghiului de contact	92
29	Figura 3.1. Microdurețea Vickers determinată la sarcina de penetrare a indentorului de 0,1 kgf	100
30	Figura 3.2. Grosimea straturilor de protecție anticorozivă aplicate pe oțelul naval E32(ii-iv): (ii) E32 acoperit cu grund; (iii) E32 acoperit cu vopsea epoxidică peste grund;(iv) E32 acoperit cu grund polimeric nanocompozit (grund + nanoparticule de TiO_2) [3.28]	102
31	Figura 3.3. Micrografii SEM în secțiune transversală, a) oțel naval E32 sablat, b) grosimea filmului uscat DFT de grund epoxidic simplu, c) grosimea filmului uscat DFT de grund epoxidic simplu peste care s-a aplicat vopsea acrilică poliuretanică și d) grosimea filmului uscat DFT de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2	103
32	Figura 3.4. Profilele de rugozitate măsurate 2D a suprafețelor probelor înainte de a fi supuse testelor de coroziune, a) oțel naval E32 neprotejat, b) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final, d) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2	104
33	Figura 3.5. Profilele de rugozitate 3D pentru: a) oțel naval E32 neprotejat, b) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final, d) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2	105
34	Figura 3.6. Valorile unghiului de contact a suprafețelor studiate	106
35	Figura 3.7. Imaginile obținute prin măsurarea unghiului de contact a probelor de pe suprafața probelor a) oțel naval E32 neprotejat, b) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final, d) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2	107

36	Figura 4.1. Micrografii SEM corespunzătoare suprafețelor înainte de testarea la coroziune prin metode electrochimice în apă de mare, a) oel E32 sablat, b) oel E32 sablat acoperit cu grund epoxidic, c) oel E32 sablat cu acoperire de grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică și d) oel E32 sablat acoperit cu strat de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO ₂	114
37	Figura 4.2. Micrografii SEM corespunzătoare suprafețelor după testarea la coroziune prin metode electrochimice în apă de mare, a) oel E32 sablat, b) oel E32 sablat acoperit cu grund epoxidic, c) oel E32 sablat cu acoperire de grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică și d) oel E32 sablat acoperit cu strat de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO ₂	115
38	Figura 4.3. Spectre SEM-EDX corespunzătoare suprafeței oelului naval E32	116
39	Figura 4.4. Spectre SEM-EDX corespunzătoare suprafeței acoperirii polimerice grund epoxidic de pe suprafața oelului naval E32	117
40	Figura 4.5. Spectre SEM-EDX corespunzătoare suprafeței acoperirii polimerice grund epoxidic peste care s-a adăugat un strat de vopsea acrilică poliuretanică de pe suprafața oelului naval E32 a) înainte de coroziune, b) după coroziune	117
41	Figura 4.6. Spectre SEM-EDX corespunzătoare suprafeței filmului de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO ₂ aplicat pe suprafața oelului E32 a) înainte de coroziune, b) după coroziune	118
42	Figura 4.7. Difractograma XRD corespunzătoare probei de oel naval E32 neprotejat: a) înainte de coroziune, b) după coroziune	119
43	Figura 4.8. Difractograma XRD corespunzătoare probei de oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic: a) înainte de coroziune, b) după coroziune Figura 4.9. Difractograma XRD corespunzătoare probei de oel naval E32 acoperit cu grund ca strat intermediar de protecție a) înainte de coroziune, b) după coroziune	121
44	Figura 4.10. Difractograma XRD corespunzătoare probei de oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO ₂ , a) înainte de coroziune, b) după coroziune	124
45	Figura 5.1. Potențialul în circuit deschis pentru 1) oel naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final.	130
46	Figura 5.2. Evoluția rezistenței de polarizare pentru: 1) oel naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final în timpul imersiei în apă de mare.	132
47	Figura 5.3. Marire în domeniul valorilor mici ale rezistențelor de polarizare pentru: 1) oel naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final în timpul imersiei în apă de mare	133
48	Figura 5.4. Evoluția vitezei de coroziune în timpul imersiei în apă de mare pentru: 1) oel naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) oel naval E32 acoperit cu	133

	grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final în timpul imersiei în apă de mare.	
49	Figura 5.5. Diagrama Nyquist a spectrelor de impedanță măsurate (puncte individuale) și simulate (linie continuă) înregistrate pentru 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, b) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final	134
50	Figura 5.6. Măsurare în domeniul frecvențelor înalte pentru: 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final. Figura 5.7. Circuitul electric echivalent corespunzător structurii fizice a stratului de protecție pentru a) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, b) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final.	135
51	Figura 5.8. Spectrele Bode măsurate (puncte individuale) și simulate (linie continuă) înregistrate și reprezentate ca modulul impedanței în funcție de logaritmul frecvenței: $\lg Z $ vs. \log frecvență: pentru 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final.	138
52	Figura 5.9. Spectrele Bode măsurate (puncte individuale) și simulate (linie continuă) înregistrate și reprezentate ca respectiv unghiul de fază în funcție de logaritmul frecvenței: $\lg Z $ vs. \log frecvență: pentru: pentru 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final	138
53	Figura 5.10. Evoluția rezistenței de polarizare în apa de mare din datele de impedanță spectroscopic electrochimic pentru: 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, b) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final în timpul imersiei în apă de mare	139
54	Figura 5.11. Prezentarea comparativă a evoluției rezistenței de polarizare a elului naval neprotejat și protejat cu cele două tipuri de acoperiri polimerice pe parcursul celor 98 de zile de imersie în apa de mare	141
55	Figura 6.1. Evoluția potențialului liber în apa de mare măsurat pentru: 1) o el naval E32 neprotejat, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2	148
56	Figura 6.2. Curbe de polarizare în regim potiodinamic pentru: 1) o el naval E32 neprotejat, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 imersat în apă de mare pe întreg domeniul de potențial și b) măsurare în domeniul valorilor mici ale densităților de curent.	149
57	Figura 6.3. Curbe de voltametrie ciclică trasate în apa de mare în domeniul de potențial de la (-1500) la (+1500) V vs. Ag/AgCl cu o viteză de baleiere a potențialului de 5 mV/sec, pentru suprafețele: (1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, (2) o el naval E32 acoperit cu grund polimeric epoxidic nemodificat și (3) grund polimeric epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 [6.1]	150

58	Figura 6.4. Diagrama Nyquist a spectrelor de impedanță măsurate (puncte individuale) și simulate (linie continuă) înregistrate în apa de mare pentru: (1) o el naval E32 neprotejat, (b) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, (c) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic modificat cu nanoparticule de TiO_2	151
59	Figura 6.5. Modificarea în domeniul frecvențelor ridicate a diagramei de spectroscopie de impedanță electrochimică trasată în apa de mare pentru: 1) o el naval E32 neprotejat, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic nemodificat, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2	152
60	Figura 6.6. Diagrame EIS în reprezentare Bode reprezentată ca modulul impedanței vs. logaritmul din frecvență pentru: (1) o el naval E32 neprotejat, (2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, (3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 . Linia continuă reprezintă datele simulate, iar simbolurile datele experimentale	154
61	Figura 6.7. Diagrame EIS în reprezentare Bode reprezentată ca unghi de fază vs. logaritmul din frecvență pentru: (1) o el naval E32 neprotejat, (2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, (3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 . Linia continuă reprezintă datele simulate, iar simbolurile datele experimentale	154
62	Figura 6.8. Valorile rezistenței de polarizare R_p rezultate din modelarea diagramelor de impedanță spectroscopică electrochimică măsurate pentru: (1) o el naval E32 neprotejat, (2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, (3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 imersat în apă de mare colectată din cele trei zone geografice	155
63	Figura 7.1. Evoluția potențialului liber versus timpul de imersie a oțelului EH36 în apă de mare pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protecție folosită ca material de bază, (ii) EH36PAWJ fără acoperire de protecție, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric și (iv) EH36PAWJEP + TiO_2 acoperit cu primer polimeric și nanoparticule TiO_2 . [L. Mardare date în curs de publicare]	161
64	Figura 7.2. Evoluția valorilor R_p în timpul imersiei în apa de mare pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protecție folosită ca material de bază, (ii) EH36PAWJ fără acoperire de protecție, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric și (iv) EH36PAWJEP + TiO_2 acoperit cu primer polimeric și nanoparticule TiO_2 . [L. Mardare date în curs de publicare]	162
65	Figura 7.3. Evoluția vitezei de coroziune în timpul imersiei în apa de mare pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protecție folosită ca material de bază, (ii) EH36PAWJ fără acoperire de protecție, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric și (iv) EH36PAWJEP + TiO_2 acoperit cu primer polimeric și nanoparticule TiO_2 . [L. Mardare date în curs de publicare]	163
66	Figura 7.4. Diagrame EIS în reprezentare Nyquist pentru probele investigate în apa de mare în tot domeniul de frecvență (a) și zoom în domeniul de frecvențe ridicate (b) pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protecție folosită ca material de bază, (ii) EH36PAWJ fără acoperire de protecție, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric și (iv) EH36PAWJEP + TiO_2 acoperit cu primer polimeric și nanoparticule TiO_2 . Simbolurile simple reprezintă datele experimentale, în timp ce liniile reprezintă rezultatele simulate [L. Mardare date în curs de publicare]	164

67	Figura 7.5. Diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică în reprezentare Bode ca logaritmul din frecvență vs. modul de impedanță Z pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protecție folosită ca material de bază, (ii) EH36PAWJ fără acoperire de protecție, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric și (iv) EH36PAWJEP + TiO ₂ acoperit cu primer polimeric și nanoparticule TiO ₂ . Simbolurile simple reprezintă datele experimentale, în timp ce liniile reprezintă rezultatele simulate. [L. Mardare date în curs de publicare]	165
68	Figura 7.6. Diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică în reprezentare Bode ca logaritmul din frecvență vs. unghiul de fază pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protecție folosită ca material de bază, (ii) EH36PAWJ fără acoperire de protecție, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric și (iv) EH36PAWJEP + TiO ₂ acoperit cu primer polimeric și nanoparticule TiO ₂ . Simbolurile simple reprezintă datele experimentale, în timp ce liniile reprezintă rezultatele simulate. [L. Mardare date în curs de publicare]	165

-- // --

LIST TABELE

Nr. crt.	Număr și legendă tabel	Pagina
1	Tabelul 2.1. Clasificarea oțelurilor în funcție de rezilien	66
2	Tabelul 2.2. Clasificarea oțelurilor navale în funcție de rezistență	66
3	Tabelul 2.3 Compoziția chimică a oțelului naval E32	66
4	Tabel 2.4. Proprietăți mecanice ale oțelului E32 pentru construcții navale	67
5	Tabel 2.5. Compoziția chimică a oțelului naval EH36 HSLA	67
6	Tabel 2.6. Caracteristicile mecanice ale oțelului naval EH36 HSLA	67
7	Tabel 2.7. Compoziția chimică a sârmelor de sudură	68
8	Tabel 2.8. Parametrii regimurilor de sudare modificate	68
9	Tabel 2.9. Proprietăți mecanice	71
10	Tabel 2.10. Proprietăți fizico-chimice ale grundului Intergard 269	72
11	Tabel 2.11. Proprietățile fizico-chimice ale grundului Interthane 990	73
12	Tabelul 2.12. Caracteristicile apei de mare folosită ca electrolit	74
13	Tabel 2.13. Compoziția chimică a gritului de sablare	76
14	Tabel 2.14. Proprietăți fizico-mecanice ale gritului de sablare	76
15	Tabelul 3.1. Valorile măsurate a microdurității HV _{0.1}	100
16	Tabelul 3.2. Valorile măsurate ale grosimilor de strat.	101
17	Tabelul 3.3. Grosimea medie a filmului uscat DFT	102
18	Tabelul 3.4. Valorile măsurate ale parametrului de rugozitate R _a	103
19	Tabelul 4.1. Valorile 2 ^a a celor mai intensive vârfuri a elementelor identificate pentru grundul epoxidic	120
20	Tabelul 4.2. Valorile 2 ^a a celor mai intensive vârfuri a elementelor identificate pentru vopseaua acrilic poliuretanic	123
21	Tabelul 4.3. Valorile 2 ^a a celor mai intensive vârfuri a elementelor identificate pentru grundul epoxidic armat cu nanoparticule de TiO ₂ .	123
22	Tabel 5.1. Valorile elementelor circuitului echivalent utilizat pentru fitarea datelor experimentale corespunzătoare suprafețelor oțelului naval E32 cu diferite acoperiri polimerice de protecție.	137
23	Tabel 5.2. Valorile rezistenței la polarizare măsurate timp de 14 săptămâni	142
24	Tabel 6.1. Valorile elementelor circuitului echivalent utilizat pentru modelarea datelor experimentale corespunzătoare suprafețelor oțelului naval E32 cu diferite acoperiri polimerice de protecție pentru probele	153

	imersate în apă de mare	
25	Tabel 7.1. Valori ale parametrilor de rugozitate pentru suprafețele testate	160
26	Tabel 7.2. Microduritatea Vickers HV ₀ .	160

-- // --



INTRODUCERE

Cercetările experimentale prezentate în lucrare au fost inițiate și desfășurate în cadrul **Centrului de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES)** de la Facultatea de Inginerie, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați. Cercetările prezentate în această lucrare reprezintă o continuare a studiilor anterioare privind metodele electrochimice in-situ de evaluare a rezistenței la coroziune a materialelor în mediile specifice de utilizare și a îmbunătățirii performanțelor acestora prin aplicarea straturilor de protecție anticorozive compozite și polimerice.

Obiectivul general al cercetării prezentate în lucrare reprezintă evaluarea rezistenței la coroziune a oelurilor navale E32 și EH36, a metodelor de protecție anticorozive prin acoperire cu polimeri organici (grunduri și vopsele) și a îmbunătățirii performanțelor anticorozive a grundului polimeric epoxidic prin armarea acestuia cu nanoparticule de oxid de titan (TiO_2), în apa de mare recoltată din bazinul Mării Negre.

Obiectivele specifice au constat în:

Studiul mecanismului coroziunii oelului naval E32 în funcție de straturile de protecție aplicate: grund, grund+vopsea și grund modificat în apa de mare.

Influența timpului de imersie asupra comportării la coroziune a oelului neprotejat și a oelului acoperit cu diferite sisteme anticorozive polimerice.

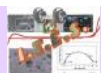
Influența nanoparticulelor disperse de oxid de titan din grundul modificat asupra rezistenței la coroziune a structurilor sudate din oel naval EH36 în apa de mare.

Studiul morfologiei, compoziției, rugozității, microdurității, hidrofobității și grosimilor de strat a acoperirilor anticorozive aplicate pe oelurile navale.

Studiul structurii prin difracție de raze X a oelului neprotejat și a straturilor de protecție aplicate, ca și a produselor de coroziune rezultați prin imersia în apa de mare.

Teza de doctorat se extinde pe un număr de 179 pagini și este structurată în două părți: o parte generală care reprezintă aproximativ 25.13 % din lucrare și o parte experimentală reprezentând contribuțiile personale în domeniul abordat. Referințele bibliografice au fost listate pe capitole. Dintre cele 318 referințe bibliografice care sunt prezentate în teză sunt lucrări proprii, una dintre acestea fiind cotate ISI (Clarivate Analytics). Lucrarea este ilustrată cu 67 figuri și 26 tabele.

Partea generală a lucrării (Capitolul I), ANALIZA SINTETICĂ A



REALIZĂRILOR PE PLAN NAVAL ÎN INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI, prezintă o sinteză a stadiului actual în ceea ce privește realizările pe plan internațional și național în domeniul acoperirilor de protecție a oțelurilor navale cu aspecte privind definirea, clasificarea acestora, prezentarea metodelor generale de obținere și caracterizare, compoziția chimică a materialelor compozite, a metodelor de studiu a structurii și proprietăților lor, în special al rezistenței la coroziune. De asemenea, capitolul prezintă direcțiile de cercetare rezultate în urma studiului bibliografic în domeniul temei de cercetare, respectiv a obținerii a filmelor de protecție polimerice și a filmelor de protecție armate cu nanoparticule, pentru protecția oțelurilor navale și a îmbunătățirii comportamentului acestora în mediul marin.

Partea a II-a a lucrării prezintă suma rezultatelor experimentale proprii care sunt dezvoltate pe nouă capitole.

În **capitolul II** intitulat **MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE**, se prezintă materialele, metodele și tehnicile experimentale, structurate pe cele două

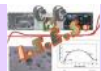
mari direcții de cercetare ale tezei: evaluarea rezistenței la coroziune a oțelurilor navale și a structurilor sudate din oțel naval cu neprotejate și acoperite cu diferite sisteme de acoperiri polimerice și nanocompozite și elaborarea unei acoperiri nanocompozite polimerice prin modificarea grundului epoxidic prin adăugarea de nanoparticule disperse de oxid de titan (TiO_2).

Atât obținerea cât și caracterizarea filmelor polimerice de protecție ca și a filmelor nanocompozite polimerice a necesitat o fundamentare riguroasă a metodelor de caracterizare electrochimice (potential în circuit deschis, polarizare liniară, polarizare potențialodinamic, voltametrie ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică) care sunt aplicate în domeniul științei și ingineriei materialelor.

De asemenea, studiile au fost completate cu metode ex-situ pentru evaluarea rugozității, microdurității, hidrofobicității, morfologiei și structurii straturilor anticorozive polimerice și nanocompozite.

În **capitolul III** intitulat **INFLUENȚA PARAMETRILOR DE LUCRU ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR POLIMERICE DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ ÎMPOTRIVA COROZIUNII** este prezentată analiza complexă a oțelului naval E32 în stare neprotejată și acoperit cu filme de protecție. Sunt analizate comparativ rugozitățile oțelului și filmelor de protecție aplicate (**2D**, **3D**) grosimile de strat a peliculelor polimerice și nanocompozite, microduritățile, și hidrofobicitatea comparativ a suprafețelor studiate.

Capitolul IV, intitulat **CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A OȚELULUI NAVAL E32 CU FILMELE POLIMERICE DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ** se prezintă studiile comparative asupra morfologiei și compoziției suprafețelor de oțel neprotejată și a straturilor de protecție polimerice și nanocompozite înainte și după procesul de coroziune prin microscopie electronică cuplată cu analiza spectroscopică a dispersiei razelor X (SEM-EDX). Structura acestora este studiată prin difracția razelor X (XRD) pentru a observa efectul nanoparticulelor de TiO_2 asupra morfologiei filmelor de grund polimeric epoxidic. De asemenea s-au observat



produsii de coroziune formați în apa de mare pe fiecare tip de suprafață studiat.

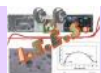
Capitolul V intitulat **COMPORTAREA ÎN TIMP LA COROZIUNE A OTELULUI NAVAL CU FILME ACOPERIRI DE PROTECȚIE POLIMERIC ÎN APA DE MARE NATURAL** este corelat cu posibilele domenii de utilizare ale acoperirilor polimerice pentru oțelurile navale și prezintă studiul comportării acestora la coroziune, în apa de mare colectată din Marea Neagră din trei puncte topografice în apropierea zonei costiere a litoralului românesc. Cele trei soluții folosite au fost din zonele Agigea, Navodari și Mangalia. Metodele de investigare ale interfeței acoperire / soluție, utilizate sunt evoluția potențialului liber (OCP), Rezistența de polarizare (R_p), diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS), pentru sistemele studiate. Rezultatele experimentale au fost comparate pentru suprafețele studiate prin modelarea matematică și simularea lor cu circuite electrice echivalente care să exprime interfața respectivă. Măsurătorile și evaluarea s-a efectuat pe parcursul a 98 de zile. În finalul capitolului se prezintă comparativ comportamentul suprafețelor studiate în apa de mare colectată din cele trei locații.

În **capitolul VI** intitulat **ÎMBUNĂȚĂRIA PERFORMANTELOR ANTICOROZIVE A GRUNDULUI POLIMERIC PRIN ADAOSUL DE NANOPARTICULE DISPERSE DE OXID DE TITAN ÎN OBIECTIVELE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE** se prezintă studiul comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 și a acoperirilor de protecție ale acestuia cu grund polimeric și grund polimeric modificat prin adaosul de nanoparticule disperse de oxid de titan (TiO_2). Capitolul pune în evidență efectul benefic al nanoparticulelor de oxid de titan dispersate în grundul polimeric epoxidic pentru creșterea rezistenței la coroziune a oțelului naval acoperit cu filme polimerice nanocompozite. În finalul capitolului se prezintă studiul comparativ al rezistenței la coroziune a sistemelor studiate în apa de mare colectată din cele trei locații diferite de pe coasta Mării Negre.

În **capitolul VII** intitulat **ÎMBUNĂȚĂRIA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRUCTURILOR DIN OTEL NAVAL EH36 SUDATE PRIN ACOPERIRE CU GRUND POLIMERIC MODIFICAT CU NANOPARTICULE DE TiO_2** prezintă studiul comportamentului la coroziune în apa de mare a structurilor din oțel naval sudat EH36 și posibilitatea creșterii rezistenței la coroziune a acestora prin protecție cu filme polimerice de grund epoxidic modificat cu nanoparticule de oxid de titan.

În **capitolul VIII CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE ȘI DIRECȚII ULTERIOARE DE CERCETARE** se sumarizează concluziile asupra rezultatelor experimentale ale tezei de doctorat, în domeniul elaborării și caracterizării rezistenței la coroziune a structurilor polimerice de grund, vopsele și grund epoxidic modificat cu nanoparticule de oxid de titan dispersate în acesta. De asemenea sunt prezentate perspective și noi direcții de cercetare asupra temei de cercetare abordate.

În **capitolul IX CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE** sunt prezentate realizările științifice prin



publicații în jurnale și volume conferințe cotate ISI (Clarivate Analytics), publicații în jurnale din baze de date internaționale și prin participarea la manifestările științifice internaționale și naționale.

-- // --



CAPITOLUL I

ANALIZĂ SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEMEI DE DOCTORAT

Odată cu dezvoltarea și utilizarea resurselor oceanice, instalațiile portuare, poduri, platforme petroliere offshore și alte structuri plutitoare marine sunt construite. Un număr mare de materiale metalice sunt folosite în mediul marin în funcție de utilitatea lor. Mediul marin este considerat a fi unul dintre cele mai agresive și ostile medii naturale corozive. [1.1].

1.1. Principalele realizări în domeniul materialelor utilizate în construcții navale

1.1.1. Structurile expuse acțiunii de degradare în mediul marin

Navele maritime contribuie în prezent în mod decisiv la susținerea activităților economice ale lumii moderne. Economia mondială depinde în mod direct de activitățile de comerț și industriale prin exploatarea resurselor minerale și oceanelor.

Marea majoritate a elementelor ce compun diversele instalații destinate operațiilor de explorare în mediul marin sunt construite din material metalic.

Structurile navale care sunt construite din oțel și aluminiu, ca orice altă structură metalică încărcată dinamic, vor fi predispușe întotdeauna încercărilor la coroziune, oboseală și la fisurare [1.4].

Coroziunea este unul dintre fenomenele care afectează cel mai grav deteriorarea materialelor în aplicațiile maritime, 30% din defecțiunile navelor și ale altor echipamente marine sunt consecința coroziunii marine, cu un cost anual de peste 1,8 trilioane de dolari.

Coroziunea marină este catalogată ca deosebit de agresivă, datorită conținutului ridicat de sare și a rezistivității electrice scăzute a apei de mare. Clorurile prezente în apa de mare depășesc metalele și aliajele acestora, cum ar fi: oțelurile inoxidabile, aliajele de aluminiu sau aliajele de titan; chiar în absența oxigenului. Clorurile sunt, de asemenea, prezente în atmosfera marină, ceea ce poate duce la coroziunea materialelor și a structurilor care nu sunt imersate, dar la care temperatura și salinitatea apei de mare, precum și concentrația de oxigen dizolvat variază în funcție de locația geografică cu condițiile ei specifice [1.5].

Durata de funcționare și gama de mișcări spațiale a navelor, le expune pe acestea unui spectru larg de factori de mediu diferiți care influențează viteza de coroziune și formarea



diferitelor forme de coroziune specifice mediului marin. Factorii externi complecși (navigație în diferite zone și pe rute diferite, condiții atmosferice, apă de mare etc.) și factori interni (dispunerea rezervoarelor de balast, spații uscate și depozite de marfă, condiții de operare etc.) determină o tendință de coroziune care apare pe nave aflate în exploatare [1.6-1.7].

1.1.2. Coroziunea marin

Coroziunea, în special coroziunea oțelului într-un mediu marin, este un fenomen extrem de complex, care depinde de numeroși factori de mediu și materiale. Factorii de mediu includ bacteriile, biofouling, furnizarea de oxigen, dioxidul de carbon, salinitatea, pH-ul, solubilitatea carbonatului, poluanții, temperatura, presiunea, solidele suspendate, viteza apei și acțiunea undelor, iar factorii materiale includ compoziția oțelului și rugozitatea suprafeței. Mai mult, coroziunea care este asociată cu influențe microbiologice depinde de prezența unor colonii bacteriene adecvate și de disponibilitatea atât a surselor de energie (electronilor) cât și a substanțelor nutritive suficiente pentru a susține metabolismul bacterian [1.17].

1.1.4. Forme de coroziune caracteristice mediului marin

Fontana a identificat opt forme de coroziune care se produc și sunt caracteristice mediului marin, ele sunt [1.47 -1.48]:

Aceste forme de coroziune pot fi clasificate după modul de identificare, atât macroscopic (cu ochiul liber) cât și la nivel microscopic, aceasta din urmă necesitând aparatul special.

1.1.5. Zonele de risc ale structurilor marine pentru apariția coroziunii

Zonele de risc unde fenomenul de coroziune poate apărea la navele și structurile plutitoare care operează în mediul marin sunt bine definite de către registrele de clasa navale.

Registrele de clasă precum American Bureau of Shipping (ABS), Det Norske Veritas (DNV), Bureau Veritas (BV) etc, subordonate Asociației Internaționale a Societăților de Clasificare (IACS), grupează pentru nave și structurile plutitoare din mediul marin 6 zone de coroziune: zona submersibilă, zona atmosferică, zona magaziiilor de marfă, zona de splash, zona tancurilor de balast, zona spațiilor interne.

1.2. Utilizarea metodelor de protecție anticorozive

Protecția împotriva coroziunii este o preocupare vitală pentru aplicațiile în domeniul industriei marine, în care metalele sunt utilizate ca materiale funcționale și de construcție.



Important, coroziunea a fost declarată ca principalul mecanism de defecțiune a integrității structurale, ceea ce duce la pierderi economice enorme, probleme de siguranță și de mediu

În timpul utilizării operaționale, când bariera de protecție este deteriorată, mediul coroziv poate prinde ușurință prin acoperire și, prin urmare, provoacă coroziunea și degradarea pieselor metalice. Recent, a fost propusă și investigată o nouă generație de acoperiri inteligente anticorozive compuse din două componente funcționale. O parte este pasivă, cum ar fi acoperirile cu gel sol și acoperiri polimerice, care acționează ca o barieră fizică împotriva speciilor corozive [1.72].

Cel mai utilizat sistem de protecție anticorozivă a materialelor metalice și în special a oțelului în mediul marin este realizată prin utilizarea diferitelor tipuri de acoperiri de protecție organică, inorganică iar pentru zona de imersiune se folosesc acoperiri combinate cu protecție catodică (CP). Acoperirile funcționale (organice, anorganice sau hibride) sunt o clasă de materiale care pot fi adaptate pentru multe aplicații în care ar trebui să poată îndeplini o serie de funcții bine definite [1.73 -1.75]. Cu toate acestea, realitatea de pe teren arată că un astfel de sistem de protecție la coroziune nu este întotdeauna suficient și că anumite zone ale navelor și structurilor marine nu sunt sau nu pot fi protejate minuțios, prin urmare coroziunea rămâne încă unul dintre cele mai importante mecanisme degradante pentru integritatea structurală [1.77].

1.2.2. Acoperirile organice

Sistemul de acoperire de protecție anticorozivă organică include epoxizi, poliuretani, uleiuri, acrilici, alchizi, poliesteri, silicați, fenolici și amoniaci. Pigmenții și aditivii sunt de asemenea, adăugați în compoziția diverselor acoperiri pentru a se obține o îmbunătățire a performanței acestora [1.83]. Vopselele sau acoperirile care acționează ca bariere ionice și electronice [1.84].

Acoperirile organice de protecție anticorozivă sunt produse complexe constând din diferiți aditivi funcționali solizi discontinui, cunoscuți în mod obișnuit sub numele de „pigmenți” care sunt conținuți într-o fază polimerică continuă cunoscută sub numele de „liant”. Liantul polimeric este, de asemenea, important și se presupune că contribuie la adeziunea acoperirii la substrat [1.85].

1.2.3. Acoperiri de protecție anticorozivă polimerice

Protecția împotriva coroziunii în acoperirile convenționale s-a obținut în general cu utilizarea inhibitorilor cum ar fi pigmenții metalici, oxizii metalici și sărurile la concentrații de volum relativ mari. Datorită reglementărilor stricte de mediu privind utilizarea vopselelor care conțin metale grele, nouă clasă de grunduri pe bază de polianilină (PANI) au devenit mult mai atractive. Fiind acoperiri rezistente la coroziune și au eliminat necesitatea de inhibitori toxici. Avantajele polimerilor față de inhibitorii convenționali sunt stabilitatea lor mecanică, termică și chimică [1.87].



1.5. Direcții de cercetare rezultate din analiza bibliografică .

Realizarea unui studiu din literatură de specialitate actuală, în domeniul acoperirilor de protecție împotriva coroziunii în medii saline cu privire în special, la obținerea unor acoperiri de protecție polimerice rezistente la coroziunea marină ..

Scopul lucrării de față este studiul aprofundat al comportării la coroziune în apă de mare naturală, recoltată din trei zone distincte ale mării negre a unor oțeluri mediu aliate acoperite cu vopsele polimerice rezistente la coroziunea marină destinate construcțiilor navale și îmbunătățirea acestora prin dispersarea nanoparticulelor de oxid de titan.

Pe baza cercetărilor experimentale privind comportamentul la coroziune și a analizei interacțiunii dintre factorii electrochimici, lucrarea de față își propune un studiu aprofundat al evoluției proceselor de degradare prin coroziune care au loc la interfața metal-acoperire polimerică și conduc la distrugerea prin coroziune a oțelurilor navale și a acoperirilor de protecție ale acestora.

Studiile privind acoperirile de protecție polimerice utilizate pe scară largă în industria marină, în special ale grundurilor polimerice bicomponente, a vopselelor epoxidice poliuretanică.

Studiul influenței parametrilor electrochimici (densitate de curent, viteză de agitare a electrolitului, concentrația particulelor în soluția de acoperire polimerică și dimensiunea acestora) în urma dispersiei în matricea polimerică a stratului de acoperire polimerică cu ioni de titan nanoparticule.

Caracterizarea straturilor acoperirilor realizate prin măsurarea grosimii stratului depus cu ajutorul microscopiei optice, măsurarea microdurității și a rugozității, a unghiului de contact.

Interpretarea compoziției chimice a straturilor obținute prin analiza spectrelor EDX.

Caracterizarea morfologică structurală a depunerilor realizate prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM-EDX).

Studiile privind comportarea la coroziune a straturilor de grund armate cu nanoparticule de TiO_2 comparativ cu acoperirile cu grund epoxidic prin teste de coroziune realizate cu ajutorul metodelor electrochimice (măsurarea potențialului în circuit deschis, rezistența de polarizare, impedanța electrochimică, curbe potiodinamice și voltametrie ciclică) utilizând ca mediu coroziv apă de mare recoltată din trei puncte topografice distincte ale zonei litorale a mării negre.

1.6. Obiective propuse și program de cercetare experimental

Prepararea soluțiilor: electroliți, soluții de decapare, de degresare, de coroziune.

Pregătirea suportului folosit pentru testele de coroziune (oțel naval grad E32): tăiere, curățare, degresare, decapare, izolare, cântărire etc.

Optimizarea parametrilor: volumul de electrolit în celula electrochimică, distanța dintre



anod și catod, determinarea pH-ului soluțiilor de electroliți, temperatura de lucru, densitatea de current aplicat, concentrația de particule, viteza de agitare, etc.

Îmbunătățirea grundurilor și vopselurilor polimerice, prin adugarea de nanoparticule de TiO₂ cu diverse morfologii ale particulelor, la diferite concentrații variabile

Caracterizarea comportării la coroziune a acoperirilor polimerice în apă de mare natural recoltat din zona litorală a mării negre prin metode electrochimice (OCP, Rp, EIS, PD, CV) la intervale de timp bine stabilite.

Interpretarea datelor obținute.

Caracterizarea structurală și morfologică - topografică a acoperirilor polimerice cu nanoparticule obținute în cadrul laboratorului CC-ITES-UDJG / România.

1.7. Bibliografie selectivă - capitol I

- [1.1] J.G. Liu, Z.L. Li, Y.T. Li and B.R. Hou, Corrosion Behavior of D32 Rust Steel in Seawater, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9 (2014) 6699 - 6706. <http://www.electrochemsci.org/papers/vol9/91206699.pdf>.
- [1.4] Ivan Grabovac, David, Application of bonded composites in the repair of ships structures – A 15-year service experience, *Composites: Part A* 40 (2009) 1381–1398. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2008.11.006>.
- [1.5] A. López-Ortega, R. Bayóna, J.L. Arana, Evaluation of protective coatings for offshore applications. Corrosion and tribocorrosion behavior in synthetic seawater, *Surface & Coatings Technology* 349 (2018) 1083–1097. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.06.089>.
- [1.6]. Spiro Ivosevic, Romeo Mestrovic, Natasa Kovac, Probabilistic estimates of corrosion rate of fuel tank structures of aging bulk carriers, *International Journal of Naval Architecture and Ocean Engineering* 11 (2019) 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.ijnaoe.2018.03.003>.
- [1.7] M.T. Gudze, R. Melchers, Operational based corrosion analysis in naval ships, *Corrosion Science* 50 (2008) 3296–3307. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.048>.
- [1.17]. Jeom Kee Paik, Do Kyun Kim, Advanced method for the development of an empirical model to predict time-dependent corrosion wastage, *Corrosion Science* 63 (2012) 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.05.015>.
- [1.47] C. Guedes Soares, Y. Garbatov, A. Zayed, G. Wang, Corrosion wastage model for ship crude oil tanks, *Corrosion Science* 50 (2008) 3095–3106. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.035>.
- [1.48] Fontana & Greene, Eight forms of corrosion in marine environment, NACE International. <https://www.nace.org/resources/general-resources/corrosion-basics/group-1/eight-forms-of-corrosion>.
- [1.72] Fareeha Ubaid, Nazal Naeema, R.A. Shakoor, Ramazan Kahraman, Said Mansour, Atef Zekri, Effect of concentration of DOC loaded TiO₂ nanotubes on the corrosion behavior of smart coatings, *Ceramics International* 45 (2019) 10492–10500. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.111>.
- [1.73] M.F. Montemor, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surface & Coatings Technology* 258 (2014) 17–37. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.06.031>.
- [1.74] N. Fredj, S. Cohendoz, X. Feaugas, S. Touzain, Some consequences of saline solution immersion on mechanical behavior of two marine epoxy-based coatings, *Progress in Organic Coatings* 69 (2010) 82–91. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.05.009>.
- [1.75]. Andrej Nazarov, Nathalie Le Bozec, Dominique Thierry, Scanning Kelvin Probe assessment of steel corrosion protection by marine paints containing Zn-rich primer, *Progress in Organic Coatings* 125 (2018) 61–72. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.08.024>.
- [1.76]. Jin-Ho Kim, Yong-Sang Kim, Jung-Gu Kim, Cathodic protection criteria of ship hull steel under flow condition in seawater, *Ocean Engineering* 115 (2016) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2016.02.024>.
- [1.77] Hong-Qi Yang, Qi Zhang, San-Shan Tu, You Wang, Yi-Min Li, Yi Huang, A study on time-variant

- corrosion model for immersed steel plate elements considering the effect of mechanical stress, *Ocean Engineering* 125 (2016) 134–146. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2016.08.005>.
- [1.83] Vinod Upadhyay, Dante Battocchi, Localized electrochemical characterization of organic coatings: A brief review, *Progress in Organic Coatings* 99 (2016) 365–377. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.06.012>.
- [1.84] R. Khalifeh, B. Lescop, F. Gallée, S. Rioual, Development of a radio frequency resonator for monitoring water diffusion in organic coatings, *Sensors and Actuators A* 247 (2016) 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2016.05.024>.
- [1.85] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, *Progress in Organic Coatings*, 102 (2017) 2-7. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.04.030>.
- [1.86] Rong-Gang Hu, Su Zhang, Jun-Fu Bu, Chang-Jian Lin, Guang-Ling Song, Recent progress in corrosion protection of magnesium alloys by organic coatings, *Progress in Organic Coatings* 73 (2012) 129–141. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.011>.
- [1.87]. Javed Alam, Ufana Riaz, Sharif Ahmad, High performance corrosion resistant polyaniline/alkylid ecofriendly coatings, *Current Applied Physics* 9 (2009) 80–86.

-- // --

CAPITOLUL II

MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

În capitolul de față sunt prezentate materialele suport, metodele de realizare a probelor de oțel naval, acoperiri de protecție polimerice, prepararea și modificarea grundurilor polimerice prin adugarea în matricea polimerică a nanoparticulelor de dioxid de titan TiO_2 , soluții de electroliți și procedurile experimentale de testare prin metode electrochimice a comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 în stare neprotejat și acoperit cu acoperiri de protecție polimerice

Caracterizarea morfologică și elementală a suprafețelor oțelului naval E32 în stare neprotejat și protejat împotriva acțiunii corozive a apei de mare naturale cu acoperiri de protecție polimerice a fost realizată cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj cuplate cu analizor de elemente cu raze X (SEM EDX).

Caracterizarea structurală a fost realizată prin investigarea prin utilizarea unui difractometru de raze X (XRD)

Comportamentul la coroziune a fost investigat prin folosirea metodelor electrochimice, utilizându-se o celulă electrochimică cu 3 electrozi conectată la un potențostat/galvanostat



2.1. Materiale suport.

2.1.1. Oțelul și aliajele sale.

Unul dintre tipurile de oțel folosit pentru diverse de structuri din industria navală într-o proporție foarte mare este oțelul E32 [2.4 - 2.6]. Pentru studiul în domeniul tezei de doctorat s-a utilizat în cadrul cercetărilor: oțelul slab aliat **E32** - utilizabil în construcții navale și oțelul EH36 de înaltă rezistență slab aliat (HSLA) utilizat pe scară largă la platformele offshore și în structurile corpului navei datorită proprietăților mecanice excelente.

Pe lângă studiul de degradare prin coroziune și îmbunătățirea metodelor de protecție anticorozivă a structurilor metalice în mediul marin față de oțelul inox E32, lucrarea de față tratează și îmbunătățirea rezistenței la coroziune a oțelului naval EH36 sudat cap la cap în poziția PA/1G. Acest oțel a fost utilizat pentru evaluarea rezistenței la coroziune a structurilor sudate și protejate cu grund obișnuit și cu grund armat cu nanoparticule de TiO_2 pentru comparație. La sudare s-au folosit table din oțel naval EH 36 cu grosimea de 10 mm, sârme tubulare (cu pulbere metalică E70C-6MH4 și cu flux rutilic E81T1-Ni1MJH4) cu diametrele de 1.2 mm și gaz protector Corgon 18 ca material auxiliar. Probele sudate în poziția de sudare PA/1G, pentru o îmbinare sudată cap la cap cu grosimea de 10 mm, au fost realizate pe suport ceramic plat cu canal concav ($Br = 9$ mm și $Hr = 1,3$ mm) și cu deschiderea rostului dintre componentele (tablele) de sudat, $b = 5$ mm, utilizarea rostului în forma literei V îngust ($\alpha = 40^\circ$). Probele pentru încercarea la coroziune au fost prelevate din epruvetele pentru încercarea la îndoire transversală frontală cu răsucire comprimată (FBB) a îmbinărilor sudate, după efectuarea încercărilor mecanice de laborator. După prelevare, una din suprafețele frontale ale epruvetelor a fost rectificată. Pentru realizarea probelor, s-a utilizat echipamentul de sudare Phoenix 405 Progress puls MM TDM și tractorul de sudare K-BUG 5102.

2.1.2. Acoperiri de protecție polimerice

Acoperirile de protecție pentru structurile plutitoare din mediile marine sunt acoperiri cu destinație specială care sunt furnizate pietelor de construcții navale, offshore, reparații, și de infrastructură portuară. Produsele utilizate sunt diverse și unice și sunt utilizate pentru condiții climatice și de imersiune severe. În figura 2.2, se prezintă sistemul de acoperire de protecție cu proprietăți de barieră pentru oțelul naval E32 folosit pentru a efectua studiul comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 în stare neprotejată, cu acoperiri de protecție anticorozivă polimerice.

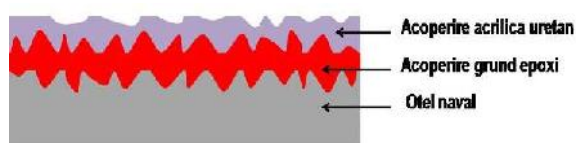


Figura 2.2. Sistemul de acoperire de protecție anticorozivă utilizat în cadrul experimentului

În consecință, un sistem de acoperire trebuie aplicat cât mai uniform posibil și trebuie să asigure o protecție pe termen lung împotriva coroziunii și a murdăririi.

2.1.2.1. Reținile epoxidice

De departe, cel mai important grup dintre reținile epoxidice este format din tipurile aromatice de glicidil eter. Acestea sunt fabricate prin policondensare din epiclorhidrin și bisfenol A, cu formula chimică $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2$. Greutatea moleculară a reprezentanților individuali ai acestui grup este determinat numai de raportul de amestecare dintre reactanți. Grupurile eterice instabile la lumină formate prin reacția epiclorhidrinei ($\text{C}_3\text{H}_5\text{ClO}$) cu bisfenolul A limitează utilizarea acestui grup de rețini la grunduri la suprafețe grunduite. Tipurile de ester trebuie să continue să fie utilizate pentru straturile superficiale. [2.15].

2.1.2.2. Vopsea acrilică poliuretanică

Poliuretanul este una dintre cele mai versatile clase de polimeri datorită proprietăților sale unice, incluzând o rezistență excelentă la abraziune, duritate, flexibilitate, rezistență chimică, stabilitate la lumină ultraviolet UV, intemperii și rezistență la solvenți. Această versatilitate neobișnuit derivă nu numai din proprietățile lor avantajoase, ci și din cauza unui larg spectru de aplicații.

Majoritatea polimerilor poliuretani anticorozivi constau dintr-o rețină poliacrilică (bază) și un întregitor de polisocianat. Cele mai frecvente poliacrilice au grupe hidroxil ca parte a structurii lor chimice [2.22].

Componentul principal al vopselei acrilice poliuretanică Interthane 990 este oligomerul acrilat de uretan, care este în mod normal este preparat printr-un procedeu de polimerizare în două etape prin care reacționează, un polioli (polieter cu greutate moleculară mică sau polieoli diol) cu un diizocianat și apoi vinil acrilat monomeric, cum ar fi 2-hidroxiethyl acrilat sau 2-hidroxiethyl metacrilat.

2.1.2.3. Electroliți folosiți la evaluarea comportamentului la coroziune

Marea Neagră este un bazin semi-închis care comunică cu Marea Mediterană prin strâmtoarea Bosforului. Zona de coastă a Mării Negre este influențată de aportul de apă dulce versat în mare de râuri, în special în partea de nord-vest, Dunărea, Niprul și Nistrul. Activitățile agricole, industriale și stațiile de tratare din zona de coastă, au un rol major în influențarea ecosistemului. Deșeurile industriale, îngrășămintele organice, deșeurile solide menajere, radionuclizi antropici, substanțe chimice utilizate în instalațiile de tratare etc. sunt principalele componente ale poluării zonei de coastă [2.25].

Salinitatea Mării Negre variază între 1 și 2.7 ‰, în zonele de coastă în care se varsă râuri, de exemplu la varsarea Dunării în mare, salinitatea atinge valori sub 1‰ [2.26 - 2.27].

Media pH-ului din Marea Neagră este de 7.9 [2.28 - 2.29].



Coordonatele zonelor de recoltare din care a fost recoltată apa de mare folosită ca electrolit au fost:

Mangalia larg, - latitudine 44°20'49.0" N, longitudine 28°47'40.2"E

Agigea larg - latitudine 44°05'42.1"N, longitudine 28°42'28.0"E

Navodari larg - latitudine 43.793632 longitudine 28.616974 E

2.2. Metode și tehnici pentru protecția suprafețelor

2.2.1. Pregătirea probelor de oțel naval E32 cu diferite acoperiri de protecție polimerică supuse testelor de coroziune electrochimică în apa de mare

Pentru a studia comportamentul la coroziune prin metode electrochimice a oțelului naval E32 în stare neprotejată și cu diverse acoperiri de protecție polimerice în apă de mare naturală s-au efectuat (etapizat) o serie de operații de pregătire și realizare a acestora.

2.2.2. Realizarea acoperirilor de protecție polimerice anticorozive

2.2.2.1. Mixarea componentelor

Acoperirea de protecție anticorozivă cu grund epoxidic Intergard 269 s-a făcut prin mixarea celor două componente. S-a folosit un agitator cu un motor de putere GRW 12 Professional de la BOSCH, Germania. Mixarea celor două componente baza A și întregul B s-a făcut într-un raport masic de 4:1 cu o viteză de 150 rpm.

Imediat aplicarea fiecărei acoperiri de protecție polimerică s-a făcut măsurarea *in-situ* a grosimii stratului umed de vopsea (WTF - Wet Thickness Film), iar după uscarea completă s-a măsurat grosimea stratului uscat (DFT - Dry Thickness Film). În acest scop s-a utilizat un aparat de măsurat grosimea straturilor de acoperiri **PCE – CT – 28** coating thickness gauge.

Pentru o analiză aprofundată, straturile de acoperiri de protecție polimerice au fost măsurate prin microscopie electronică de scanare (SEM) pe probe în secțiuni transversale.

2.3. Caracterizarea comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 și a acoperirilor de protecție polimerice simple și acoperiri cu matrice polimerică armată cu nanoparticule de dioxid de titan (TiO₂) prin metode electrochimice

2.3.1. Echipamente și aparatură folosite la evaluarea comportamentului la coroziune

Caracterizarea la coroziune a oțelului naval E32 și a acoperirilor de protecție polimerice simple și acoperiri cu matrice polimerică armată cu nanoparticule de dioxid de titan (TiO₂) s-a efectuat în cadrul laboratorului de Electrochimie și Coroziune care este integrat Centrului de Competențe -

Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice, Universitatea „Dunărea de Jos” Galați.

Evaluarea comportamentului la coroziune s-a făcut în soluție de apă naturală recoltată din Marea Neagră din trei site-uri distincte de recoltare. Probele de oțel E32 fără acoperire de protecție anticorozivă și probele de oțel E32 cu acoperiri de protecție polimerice simple și acoperiri cu matrice polimerică armată cu nanoparticule de dioxid de titan (TiO_2) au fost imersate în apă de mare naturală și studiate prin metode electrochimice.

2.4. Metode și tehnici experimentale de caracterizarea morfologică și structurală a oțelului naval E32 cu și fără pelicule polimerice de protecție anticorozivă

2.4.1. SEM - EDX

Pentru analiza microstructurilor acoperirilor de protecție înainte și după coroziune s-a folosit microscopul microscopul electronic de baleiaj (SEM/ESEM/EDAX) Quanta 200.

Cu ajutorul SEM s-a măsurat în secțiune transversală grosimea filmelor polimerice cu și fără nanoparticule de TiO_2 aplicate pe suprafața oțelului naval E32 cu rol de protecție anticorozivă.

2.4.2. Rugozitate

Rugozitatea suprafețelor este definită ca fiind un ansamblu al microneregularităților care au un pas relativ mic raportat la adâncime, luate împreună formează un relief bine definit al suprafeței. Rugozitatea este un parametru al gradului de prelucrare al suprafeței.

Profilul de rugozitate al suprafețelor probelor au fost măsurate bidimensional utilizând un rugozimetru SurfTest SJ-210 cu palpator inductiv. Rugozimetrul este prevăzut cu un ac palpator care se deplasează pe verticală la suprafața probei astfel s-a obținut un profil 2D. Acul palpatorului este cu vârf de diamant, viteza de măsurare a fost de 0,25 mm/s, lungimea cursei de palpate a fost de 16 mm iar metoda de măsurare a fost diferențial inductiv, iar filtrul digital cu care este prevăzut rugozimetrul de tip Gauss.

2.4.4. Difracția cu raze X (XRD)

Difracția cu raze X (XRD) este o tehnică nedistructivă utilizată în caracterizarea materialelor cristaline. Metoda oferă informații despre structuri, faze, orientările cristalului (textură) și alți parametri structurali, cum ar fi dimensiunea medie a bobului, cristalinitatea, tulpini și defecte ale cristalelor.

Pentru a înțelege în continuare această tehnică, razele X sunt radiații electromagnetice cu o lungime de undă cuprinsă între 0,01 și 100 Å. Prin urmare, pentru difracția cu raze X lungimea de undă se încadrează în intervalul dat, ceea ce este analog cu distanțarea interatomică (distanțare) într-un cristal. De exemplu, difracția apare în general atunci când un



material cu un aranjament ordonat de atomi sau molecule este bombardat de radiațiile de raze X, drept urmare, modelul de difracție generat este unic pentru o anumită fază a materialului.

Când un cristal este iradiat cu un fascicul de fotoni X care are o lungime de undă similară cu separarea inter-atomică, acesta emite un fascicul de raze X cu o lungime de undă egală cu cea a fasciculului incident, care apoi se împrășteie. Undele împrăștiate interferează pentru a genera valuri difractate cu intensități mai mari.

Efectele de difracție sunt observate atunci când radiația electromagnetică afectează structuri periodice cu variații geometrice pe scala lungimii de undă a radiației.

2.4.5. Evaluarea proprietăților hidrofobe ale suprafețelor

Determinarea și înregistrarea datelor care conțin valori ale unghiului de contact dintre suprafețele oțelului naval E32 cu și fără acoperiri de protecție analizate în picăturile de apă distilată de pe aceste suprafețe s-au realizat cu ajutorul aparaturii de măsurare a unghiului de contact, care este denumit și goniometru, OCA 15 EC, Dataphysics, Germania, conectat la un computer, software-ul SCA20 a fost utilizat ca interfață a computerului.

2.5. Concluzii parțiale

În capitolul II au fost prezentate materialele, metodele de investigare electrochimică și structurală, folosite pentru studiul comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 fără și cu acoperiri de protecție polimerice comerciale și modificate prin armarea polimerului cu nanoparticule de TiO_2 în condiții specifice mediului marin.

Pentru studiu fost folosit oțel naval E32 utilizat ca strat suport pentru acoperiri cu rășină epoxidică poliamică, vopsea acrilică poliuretanică și rășină epoxidică armată cu nanoparticule de TiO_2 .

Probele au fost realizate utilizând toate specificațiile din standardele registrelor navale de clasificare internaționale.

Probele de oțel naval E32 cu și fără acoperiri de protecție polimerice comerciale și modificate prin armarea polimerului cu nanoparticule de TiO_2 au fost investigate privind comportamentul la coroziune în apă de mare naturală prin metode electrochimice.

Caracterizarea morfologiei suprafețelor, a secțiunii transversale și compozițională a oțelului E32 și a acoperirilor de protecție polimerice s-a făcut prin utilizarea microscopului electronic de baleiaj împreună cu un analizator de raze X.

Caracterizarea structurală a suprafețelor oțelului E32 în stare sablată fără acoperire de protecție anticorozivă dar și cu acoperiri polimerice de protecție s-a făcut prin utilizarea unui difractometru cu raze X.

Prin adugarea de nanoparticule de TiO_2 în rășină polimerică s-a constatat modificarea proprietăților de umectare, a parametrilor de rugozitate și a microdurității filmelor de protecție polimerice aplicate pe substratul de oțel E32.



Metodele electrochimice s-au dovedit a fi de real folos în studiul comportamentului la coroziune a oelului E32 și a acoperirilor de protecție polimerice oferind informații precise și detaliate asupra comportamentului la coroziune a probelor investigate.

Combinarea metodelor electrochimice și a celor de analiza morfologică și structurală s-au dovedit deosebit de importantă în analiza în-situ și ex-situ, a proprietăților suprafețelor expuse acțiunii corozive a apei

2.6. Bibliografie selectivă capitolul II.

- [2.4] https://marineoffshore.bureauveritas.com/sites/g/files/zyfpx136/files/media/document/607-NI_2013-10.pdf
- [2.6] http://rules.dnvgl.com/docs/pdf/DNV/cn/2000/GL_20.pdf
- [2.15] <https://www.slideshare.net/luthfiady/156338692basfhandbookonbasicsofcoatingtechnologyamericancoatingsliterature>
- [2.16] T. Kirchgeorg, I. Weinberg, M. Hörnig, R. Baier, M.J. Schmid, B. Brockmeyer, Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment, *Marine Pollution Bulletin* 136 (2018) 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.058>.
- [2.22] E. A. Papaj, D. J. Mills, S. S. Jamali, Effect of hardener variation on protective properties of polyurethane coating, *Progress in Organic Coatings* 77 (2014) 2086–2090. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.08.013>.
- [2.25] Tzvetana Nonova, Zornitza Tosheva, Cesium and strontium in Black Sea macroalgae, *Journal of Environmental Radioactivity* 129 (2014) 48 - 56. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2013.12.004>.
- [2.26] C. J. Lister, R. N. Hiscott, A. E. Aksu, P. J. Mudie, Compositional trends through the Holocene mud succession of the southwestern Black Sea shelf: Implications for sedimentary provenance and water-level history, *Sedimentary Geology* 316 (2015) 13–25. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2014.11.004>.
- [2.27] Gretchen J. Swarra, Tristan Kadinga, Carl H. Lamborga, Chad R. Hammerschmidt, Katlin L. Bowman, Dissolved low-molecular weight thiol concentrations from the U.S. Geotraces North Atlantic Ocean zonal transect, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 116 (2016) 77-87. <https://doi.org/10.1016/j.dsr.2016.06.003>.
- [2.28] Iuliana Vasiliev, Gert-Jan Reichart, Wout Krijgsman, Andreas Mulch, Black Sea rivers capture significant change in catchment-wide mean annual temperature and soil pH during the Miocene-to-Pliocene transition, *Global and Planetary Change* 172 (2019) 428 – 439. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.10.016>.
- [2.29] Arseny A. Kubryakov, Sergey V. Stanichny, Andrey G. Zatsepin, V. V. Kremenetskiy, Long-term variations of the Black Sea dynamics and their impact on the marine ecosystem, *Journal of Marine Systems* 163 (2016) 80 – 94. <https://doi.org/10.1016/j.gloplacha.2018.10.016>.

-- // --



CAPITOLUL III

INFLUENȚA PARAMETRILOR DE LUCRU ASUPRA PROPRIETĂȚILOR FILMELOR POLIMERICE DE PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ ÎMPOTRIVA COROZIUNII

În capitolul III este abordată caracterizarea microdurității, rugozității și hidrofobicității oelului naval E32 și a acoperirilor anticorozive polimerice poliamidice și acrilice cu și fără adăugare în matricea polimerică de nanoparticule de TiO_2 . Pe lângă aceste investigații s-a realizat și determinarea grosimii straturilor de protecție polimerice aplicate pe suprafața oelului E32.

Performanțele straturilor de acoperiri anticorozive polimerice sunt influențate de o serie de factori, cum ar fi: microduritatea, rugozitatea, structura cristalină, grosimea, gradul de hidrofobicitate a suprafeței, rezistența la uzură. Caracterizarea a fost făcută prin însumarea mai multor teste al căror rol determinat a fost să se evalueze microduritatea, rugozitatea, grosimea straturilor și gradul de hidrofobicitate al suprafețelor folosite la investigarea comportamentului la coroziune.

3.1. Microduritatea oelului naval E32 și a acoperirilor de protecție anticorozivă

Pentru determinarea microdurității a fost folosit un microdurimetru PMT 3, la o sarcină de penetrare a indentorului de 0,1 kgf.

Creșterea semnificativă a valorii microdurității este raportată în toate studiile prezentate în literatura de specialitate. Cu toate acestea, distribuția uniformă a nanoparticulelor de TiO_2 contribuie la o creștere a valorilor microdurității. O distribuție mai bună și uniformă a nanoparticulelor TiO_2 în matricea polimerică determină o reducere semnificativă a mărimea aglomerărilor de nanoparticule are rol în îmbunătățirea considerabilă a valorilor microdurității.

3.2. Grosimi de strat

Grosimile de strat ale acoperirilor polimerice au fost măsurate cu ajutorul microscopului de scanare electronică cu baleiaj (SEM) FEI Quanta 200. Valorile medii ale grosimilor folosite ca strat de protecție împotriva coroziunii sunt trecute în tabelul 3.2.



După uscarea straturilor de acoperire polimerică a grundului epoxidic și cu adaos de nanoparticule de TiO_2 în matricea polimerică, a filmului de grund epoxidic peste care s-a aplicat vopsea acrilică poliuretanică, grosimile filmului uscat DFT, au fost analizate în secțiune transversală folosindu-se microscopia electronică de scanare cu (SEM) (figura 3.3).

Grosimea medie determinată a fiecărui strat de protecție anticorozivă a fost măsurată în zone distincte pentru fiecare film polimeric de protecție anticorozivă pentru oțelul E32. Pe fiecare zonă s-a aplicat un număr minimum de 3 măsurători. Valorile medii ale grosimilor DFT sunt trecute în tabelul 3.3.

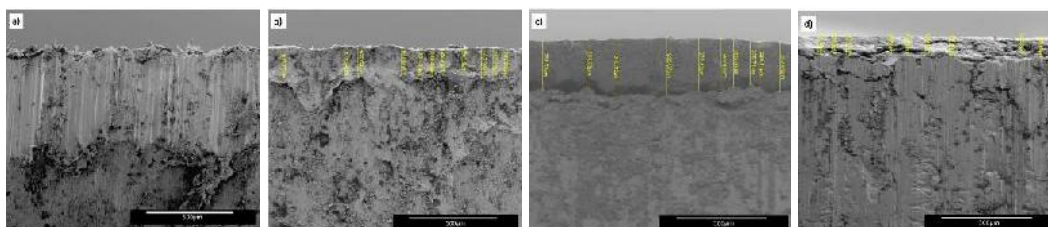


Figura 3.3. Micrografii SEM în secțiune transversală, a) oțel naval E32 sablat, b) grosimea filmului uscat DFT de grund epoxidic simplu, c) grosimea filmului uscat DFT de grund epoxidic simplu peste care s-a aplicat vopsea acrilică poliuretanică și d) grosimea filmului uscat DFT de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2

3.3. Rugozitatea suprafețelor studiate

Este unanim recunoscut faptul că stabilitatea interfeței de acoperire substratului este legată de forțele de adeziune la interfața materialului și proprietățile electrochimice ale acestei regiuni. Relevanța raportului dintre rugozitate și aderență a fost recunoscut de mult timp [3.5]. Profilele de rugozitate 2D au fost măsurate cu ajutorul unui rugozimetru Mytutoyo SurfTest SJ-210 Series, prin deplasarea acului palpator pe suprafața oțelului E32 în stare neprotejată cu suprafața sablată și a acoperirilor de protecție polimerice, pe o distanță de 4.5 mm și cu o viteză de $0.5 \mu\text{m/s}$. Valorile medii ale parametrului de rugozitate R_a au fost măsurate pentru fiecare probă, și sunt prezentate în tabelul 3.4.

Tabelul 3.4. Valorile măsurate ale parametrului de rugozitate R_a

E32 neprotejat	E32 cu grund epoxidic	E32 cu grund epoxidic + vopsea acrilică poliuretanică	E32 cu grund epoxidic + nano- TiO_2
11,113 μm	2,560 μm	0,245 μm	1,127 μm

Profilele de rugozitate 2D măsurate a suprafețelor probelor înainte de a fi supuse testelor de coroziune sunt prezentate în figura 3.4.

Profilele de rugozitate 3D, prezentate în figura 3.5, au fost obținute cu ajutorul unui program software ImageJ1.50i prin prelucrarea microografiilor SEM ale suprafețelor probelor analizate înainte de coroziune, prezentate în capitolul 4 (figura 4.1), prin interpretarea imaginilor matriciale care sunt alcătuite din pixeli.

O rugozitate crescută poate fi legată și de creșterea a zonei suprafeței de contact. În cazul unei rugozități scăzute rămâne stabilitatea interfeței acoperirilor de protecție în medii

corozive acoperirile polimerice au valori ale parametrului de rugozitate R_a de cel puțin șase ori mai mari decât cele ale suprafețele sablate [3.5].

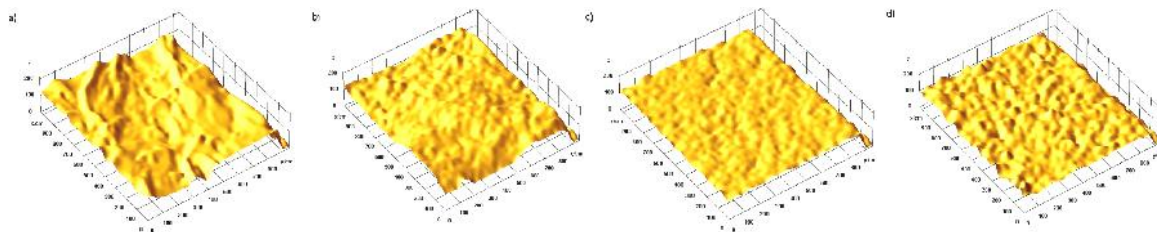


Figura 3.5. Profilele de rugozitate 3D pentru: a) oțel naval E32 neprotejat, b) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final, d) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2

Astfel, atât acoperirile de protecție cu o grosime a filmului polimeric aplicat pe suprafața materialului, cât și cele mai subțiri pot duce la o difuzie ridicată a soluției, în funcție de morfologia filmului aplicat. Pe de altă parte, efectul de barieră este și mai semnificativ cu acoperiri mai groase care posedă suprafețe uniforme (rugozitate scăzută) și, în acest caz, ar putea fi crucial pentru reducerea difuziei la acoperire.

Prin urmare, aceste două caracteristici, grosimea și rugozitatea, pot avea influența asupra efectului de barieră și sunt relevante pentru înțelegerea efectului protector al acoperirilor de protecție polimerice [3.8].

3.4. Hidrofobicitatea suprafețelor studiate

3.4.1 Măsurarea unghiului de contact

Măsurătorile unghiului de contact au fost efectuate pentru a estima efectul hidrofobicității.

Unghiul de contact obținut pentru oțelul naval E32 cu suprafața sablată a fost de 101° și are o rugozitate mare, în literatura de specialitate este confirmat faptul că suprafețele materialelor sablate au avut valori ale unghiului de contact cuprinse între 97° și, respectiv, 116° .

3.4.2. Rezultate obținute pentru unghiul de contact al suprafețelor studiate

Media unghiurilor de contact măsurate sunt reprezentate de suprafața corespunzătoare, așa cum se arată în Fig. 3.6. Din Fig. 3.6, se observă că unghiurile de contact scad odată cu creșterea rugozității pentru acoperirile de protecție polimerice. Prin urmare, creșterea naturii hidrofobe a acoperirilor polimerice folosite ca strat de protecție la expunerea la coroziune este atribuită creșterii rugozității suprafeței probei [3.8].

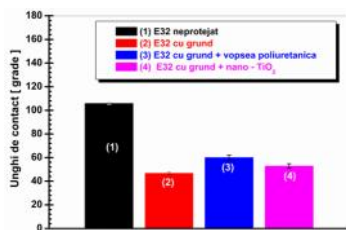


Figura 3.6. Valorile unghiului de contact a suprafețelor studiate

3.5. Concluzii parțiale

Din datele prezentate în capitolul III se pot evidenția clar următoarele concluzii:

În urma adăugării de nanoparticule de TiO₂ cu dimensiunea >100 nm, în matricea polimerică a grundului epoxidic comercial Intergard 269, microduritatea Vickers crește sensibil de la 18.62 HV0,1 la 21.81 HV01. Profilele de rugozitate 2D măsurate au arătat o micșorarea a valorilor parametrului de rugozitate *Ra* pentru acoperirea nanocompozit de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO₂ față de acoperirea de grund epoxidic fără adaos de nanoparticule de TiO₂.

Adăugarea de nanoparticule de TiO₂ a condus la modificarea proprietăților hidrofobe pentru grundul polimeric armat cu TiO₂, a parametrilor de rugozitate și a microdurității filmelor de protecție polimerice aplicate pe substratul de oțel E32, datorită adăugării de nanoparticule în matricea polimerică.

Gradul de hidrofobicitate obținut prin măsurarea unghiului de contact a suprafețelor analizate au evidențiat că prin adăugarea de nanoparticule de TiO₂ în matricea polimerică a grundului epoxidic comercial care a fost aplicat pe suprafața oțelului naval E32, proprietățile mai hidrofobe a suprafeței acoperite cu grund epoxidic modificat prin adăugarea de nanoparticule de TiO₂ față de grundul epoxidic simplu.

3.6. Bibliografie selectivă capitol III

- [3.5] C.M.H. Hagen, A. Hognestad, O. Knudsen, K. Sorby, The effect of surface roughness on corrosion resistance of machined and epoxy coated steel, *Progress in Organic Coatings* 130 (2019) 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.030>.
- [3.6] D. Pradhan, G. S. Mahobia, K. Chattopadhyay, V. Singh, Effect of surface roughness on corrosion behavior of the superalloy IN718 in simulated marine environment, *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018) 250 - 263. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.042>.
- [3.7] H. U. Sajid, R. Kiran, Influence of corrosion and surface roughness on wettability of ASTM A36 steels, *Journal of Constructional Steel Research* 144 (2018) 310 – 326. <https://doi.org/10.1016/j.jcsr.2018.01.023>.
- [3.8] R. M. Bandeira, J. van Drunen, A. C. Garcia, G. Tremiliosi-Filho, Influence of the thickness and roughness of polyaniline coatings on corrosion protection of AA7075 aluminum alloy, *Electrochimica Acta* 240 (2017) 215 – 224. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.083>.

-- // --

CAPITOLUL IV

CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ

În acest capitol s-a analizat morfologia suprafețelor studiate înainte și după procesul de coroziune prin microscopie electronică cu scanare și analiză compozițională prin dispersia razelor X (EDX).

4.1. Caracterizarea morfologică a suprafețelor prin microscopie electronică cu scanare.

4.1.1 Caracterizarea morfologică a suprafețelor înainte de coroziune

Caracterizarea morfologică a straturilor polimerice de protecție anticorozivă și a suprafețelor oțelului naval E32 utilizat ca substrat, s-a realizat cu ajutorul microscopului electronic de scanare cu baleiaj (SEM). Caracterizarea microstructurală a probelor de oțel naval E32 cu diferite acoperiri de protecție polimerică s-a făcut înainte și după efectuarea testelor de coroziune prin metode electrochimice.

Fig. 4.1. imaginile microgرافیilor SEM ale suprafeței de oțel E32 cu suprafața sablată (figura 4.1(a)), (figura 4.1 (b)) prezintă micrografia SEM a acoperirii polimerice grund epoxidic de pe suprafața oțelului E32, (figura 4.1.(c)) arată acoperirea de protecție aplicată pe suprafața de cotel cu grund epoxidic peste care s-a aplicat vopsea acrilică poliuretanică și (figura 4.1. (d)) în care este redată micrografia SEM a acoperirii de grund epoxidic bicomponent în care s-a adăugat nanoparticulele de TiO_2 .

(Figura 4.1(a)), Imaginea SEM arată că suprafața oțelului sablat este aspră, rugoasă și profilată, iar acoperirile polimerice (figura 4.1.b,c și d) sunt compacte, și acoperă complet suprafața din oțel E32.

Din analiza microgرافیilor SEM înregistrate a suprafețelor se poate observa că probele nu prezintă pe suprafețele lor produse sau urme de produse de coroziune, suprafețele fiind curate.

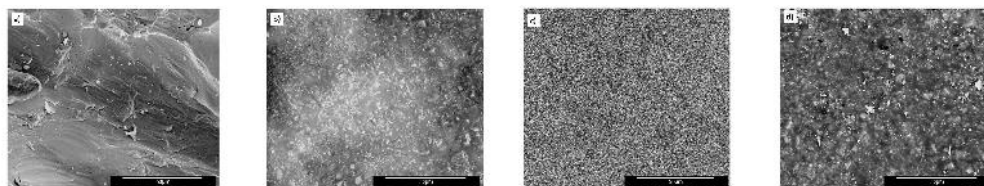


Figura 4.1. Microgرافیile SEM corespund suprafețelor înainte de testarea la coroziune prin metode electrochimice în apă de mare, a) oțel E32 sablat, b) oțel E32 sablat acoperit cu grund epoxidic, c) oțel E32 sablat cu acoperire de grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică și d) oțel E32 sablat acoperit cu strat de grund epoxidic armat cu nanoparticulele de TiO_2

4.1.2. Caracterizarea morfologică a suprafețelor după coroziune

Așa cum era de așteptat, după imersarea în apa de mare, s-au observat cantități semnificative atât de rugină, cât și de blistere de rugină pe suprafața oțelului E32 în stare sablată. Pentru a observa în continuare morfologia de suprafață a acoperirilor polimerice de protecție anticorozivă imersate în apa de mare, au fost efectuate în continuare un set de analize SEM, iar rezultatele sunt arătate în figura 4.2. Este evident că acoperirile inițiale (figura 4.1. (b,c,d)) dețin o suprafață netedă și o textură similară, aici, fără goluri și găuri superficiale distribuite uniform, probabil atribuite la evaporarea solventului în timpul întăririi.

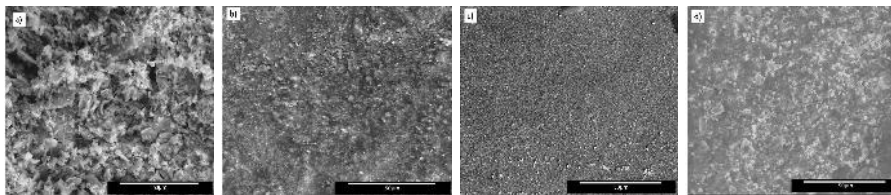


Figura 4.2. Micrografiile SEM corespund toare suprafețelor după de testarea la coroziune prin metode electrochimice în apă de mare, a) oțel E32 sablat, b) oțel E32 sablat acoperit cu grund epoxidic, c) oțel E32 sablat cu acoperire de grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică și d) oțel E32 sablat acoperit cu strat de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2

Apariția pe acoperirea de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 , a unui strat de TiO_2 care are un rol de protecție anticorozivă ridicat, acest lucru a explicat performanțele anticorozive excelente ale acoperirii datorate prezenței nanoparticulelor de TiO_2 adăugate în matricea polimerică în concentrație de 0,5% sunt (figura 4.2.(d)) [4.1. - 4.7].

4.2. Analiza compozițională SEM - EDX

Analizele compoziționale SEM-EDX efectuate pe suprafețele probelor din oțel E32 și a filmelor de protecție anticorozivă pentru oțelul E32 corespund micrografiilor SEM prezentate în subcapitolele 4.1.1 și 4.1.2. Aceste analize compoziționale SEM-EDX oferă perspectivele unei mai bune imagini edificatoare a compoziției chimice de la suprafața probelor de oțel E32 și filme polimerice de protecție anticorozivă în mediu marin.

4.2.1. Analiza compozițională a suprafeței oțelului E32 în stare neprotejat

Așa cum se poate observa din figura 4.3. reiese clar că elementul majoritar este fierul cu un procent de 71,94%, elementele de carbon și oxigen fiind considerabil mai mici, cu un procent de 3,72% pentru carbon și 24,33 pentru oxigen. Conținutul mare de oxigen este datorat formării produselor de coroziune în principal din Fe_2O_3 și Fe_3O_4 , așa cum a reieșit și din analiza EDX.

4.3. Difracție de raze X (XRD)

Tipurile de oxizi și hidroxizi de natură amorf sau cristalin, în special, $\text{FeO}(\text{OH})$ în stare amorf (goetitul) este foarte abundent în straturile de coroziune și a fost raportat pe scară largă în literatura de specialitate [2.27]. Cu toate acestea, XRD oferă o mai bună caracterizare a compușilor existenți în produsele de coroziune (rugina) [4.18 – 4.20].

Înainte de a începe testele de coroziune suprafața probei de oel naval E32 fără acoperire de protecție anticorozivă cu suprafața sablată a fost analizată difractometric pentru a identifica elementele chimice majoritare prezente pe suprafața probei. Analizând proba E32 fără acoperire de protecție cu ajutorul XRD, a fost identificat elementul chimic fier (Fe) notat în figura 4.7. a) cu 1, folosind baza de date COD (Crystallographic Open Database) cu etalonul 96-110-0109 (figura 4.7 a)).

După încetarea testelor de coroziune suprafața aceleiași probe E32 fără acoperire de protecție a fost identificat hidroxidul de fier ($\text{FeO}(\text{OH})$, (Fier III) sau goetit care a apărut pe suprafața probei de oel E32 ca urmare a procesului de coroziune, notat în figura 4.7. b) cu 1. Conform datelor obținute a fost identificat etalonul COD nr 96-100-8767. Unghiurile de vârfurilor cele mai intensive au fost $2\theta = 21,19^\circ$, $2\theta = 33,22^\circ$ și $2\theta = 26,62^\circ$ așa cum se poate observa din figura 4.7 b).

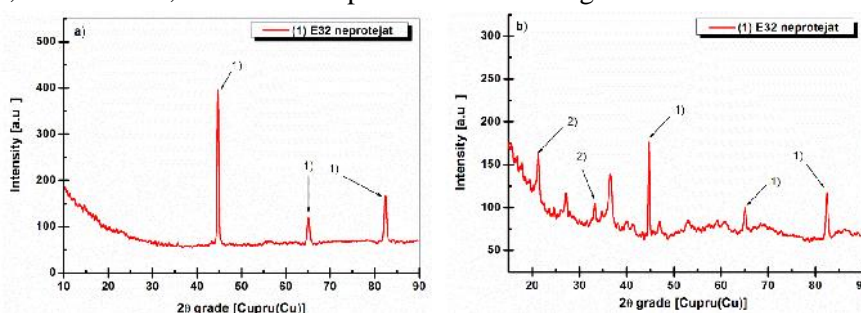


Figura 4.7. Difractograma XRD corespunzătoare probei de oel naval E32 neprotejat:
a) înainte de coroziune, b) după coroziune

Imaginile XRD obținute pe suprafața probei imersate în apă de mare au scos în evidență faptul că oxigenul și fierul prezintă aceleași poziții identice pe suprafața oelului naval E32 fără acoperire de protecție, acest lucru indică faptul că oxizii de fier au acoperit uniform suprafața probei de oel E32 fără acoperire de protecție. Pentru proba de oel naval E32 acoperit cu strat de protecție anticorozivă cu grund epoxidic s-a analizat proba E32 fără acoperire de protecție cu ajutorul XRD, a fost identificat elementul chimic bisfenol A cu formula chimică $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

După testarea probei la coroziune electrochimică, prin imersarea probei în apă de mare naturală s-a observat eficiența stratului de protecție anticorozivă, în sensul că pe suprafața acoperită cu stratul de acoperire polimeric și anume grundul epoxidic nu s-au identificat alte peak-uri suplimentare specifice produselor de coroziune.

4.4. Concluzii parțiale

Urmare a analizelor structurale și compoziționale efectuate prin utilizarea microscopului de scanare electronică cu baleiaj (SEM) și analiza elementală prin spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX), a probelor din oel naval E32 cu diferite acoperiri polimerice de protecție anticorozivă supuse testelor de coroziune electrochimică, au fost trase următoarele concluzii:

Morfologiile SEM a straturilor polimerice de protecție aplicate pe suprafața oelului naval E32

folosit ca substrat, au arătat o structură netedă, fără defecte de acoperire cum ar fi gropi sau fisuri, întins pe toată suprafața a oelului E32. În cazul oelului E32 în stare neprotejată cu suprafața sablată, expus la teste de coroziune în apă de mare naturală, s-a constatat că după expunerea la coroziune pe suprafața expusă atacului apei de mare, se formează pe întreaga suprafață un strat dens și compact de produse de coroziune.

Pentru acoperirea polimerică de protecție anticorozivă, grund epoxidic aplicat pe suprafața oelului E32, după expunerea la coroziune electrochimică suprafața a rămas curată fără urme sau aglomerări, pete cu produse de coroziune. Acest lucru demonstrează faptul că această acoperire epoxidică are performanțe bune în ceea ce privește protecția la coroziune a oelurilor navale care interacționează cu apa de mare, respectiv mediul marin.

Acoperirea acrilică poliuretanică care a fost aplicată peste grundul epoxidic pentru a realiza protecția oelului E32, îmi prezintă suprafața netedă observată la SEM, dinaintea efectelor testelor de coroziune electrochimică, fără urme de atac coroziv sau prezența produsilor de coroziune pe suprafața expusă. Prin adăugarea de nanoparticule de TiO_2 în matricea polimerică a grundului epoxidic morfologia suprafeței s-a schimbat față de acoperirea cu grund epoxidic nemodificat, acest fapt s-a datorat formării unei pelicule de TiO_2 în urma expunerii atacului coroziv exercitat de apa de mare.

Analiza elementală prin spectroscopie de raze X prin dispersie de energie (EDX), procentele de masă obținute în urma acestei analize au evidențiat prezența produsilor de coroziune pentru proba de oel naval E32 neprotejată cu suprafața sablată.

Folosind analiza XRD au fost identificați compușii chimici ai grundului epoxidic și respectiv ai vopselei acrilice poliuretanică specifică în fișa tehnică a acestora.

Analizele XRD au arătat că nanoparticulele de TiO_2 utilizate la modificarea grundului epoxidic au fost sub formă de anatas cristalin pur.

4.5. Bibliografie selectivă capitol IV

- [4.1] K. Aggoun, L. Chaalb, J. Creus, R. Sabot, B. Saidani, M. Jeannin, Marine corrosion resistance of $\text{CeO}_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ mixed coating on a low alloyed steel, *Surface & Coatings Technology* 372 (2019) 410 – 421. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.05.053>
- [4.2] M. Joo, T. M. Chiu, H. Castaneda, Mark D. Soucek, Corrosion resistance of alkoxy silane modified bisphenol - A epoxide coatings, *Progress in Organic Coatings* 134 (2019) 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.006>
- [4.3] A. S. Shin a, M.Y. Shon, Effects of coating thickness and surface treatment on the corrosion protection of diglycidyl ether bisphenol-A based epoxy coated carbon steel, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 16 (2010) 884 – 890. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2010.09.016>
- [4.4] R. Hsissou, S. About, A. Berisha, M. Berradi, M. Assouag, N. Hajjaji, A. Elharfi, Experimental, DFT and molecular dynamics simulation on the inhibition performance of the DGDCBA epoxy polymer against the corrosion of the E24 carbon steel in 1.0 M HCl solution, *Journal of Molecular Structure* 1182 (2019) 340 - 351. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2018.12.030>.
- [4.5] M. Derradji, N. Ramdani, Tong Zhang, Jun Wang, Lin-dan Gong, X. Xu, Z.Lin, A. Henniche, H.K.S. Rahoma, W. Liu, Effect of silane surface modified titania nanoparticles on the thermal, mechanical, and corrosion protective properties of a bisphenol-A based phthalonitrile resin, *Progress in Organic Coatings* 90 (2016) 34.– 43. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.09.021>.
- [4.6] T. Kirchgeorg, I. Weinberg, M. Hörnig, R. Baier, M.J. Schmid, B. Brockmeyer, Emissions from corrosion protection systems of offshore wind farms: Evaluation of the potential impact on the marine environment, *Marine Pollution Bulletin* 136 (2018) 257 – 268. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.08.058>.
- [4.7] J. Hou, G. Zhu, J. Xu, H. Liu, Anticorrosion Performance of Epoxy Coatings Containing Small Amount



of Inherently Conducting PEDOT/PSS on Hull Steel in Seawater, J. Mater. Sci. Technol., (2013) 29(7), 678 - 684. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.03.023>.

[4.18] R. K. Nayak, B. C. Ray, Influence of seawater absorption on retention of mechanical properties of nano-TiO₂ embedded glass fiber reinforced epoxy polymer matrix composites, archives of civil and mechanical engineering 18 (2018) 1597 – 1607. <https://doi.org/10.1016/j.acme.2018.07.002>.

[4.19] A. Anandhi, S. Palraj, G. Subramanian, M. Selvaraj, Corrosion resistance and improved adhesion properties of propargyl alcohol impregnated mesoporous titanium dioxide built-in epoxy zinc rich primer, Progress in Organic Coatings 97 (2016) 10 – 18. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.03.003>.

[4.20] D. de la Fuente, J. Alcántara, B. Chico, I. Díaz, J.A. Jiménez, M. Morcillo, Characterisation of rust surfaces formed on mild steel exposed to marine atmospheres using XRD and SEM/Micro-Raman techniques, Corrosion Science 110 (2016) 253 – 264. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.034>.

-- // --

CAPITOLUL V

COMPORTAREA LA COROZIUNE A OTELULUI NAVAL E32 CU ÎNFRĂCOPERIRI DE PROTECȚIE POLIMERICE ÎN APA DE MARE NATURAL

În acest capitol a fost investigat comportarea la coroziune a oțelului E32 naval fără acoperire de protecție anticorozivă dar și cu acoperiri organice cu filme polimerice cu și fără nanoparticule de TiO₂. Caracterizarea la coroziune s-a făcut prin utilizarea metodelor electrochimice urmărindu-se influența timpului asupra procesului de coroziune rezultat în urma interacțiunii dintre oțelul E32 cu și fără acoperire de protecție anticorozivă. În acest caz timpul de monitorizare a fost de 98 de zile.

În ultima parte a acestui capitol a fost analizată influența nanoparticulelor de TiO₂ asupra rezistenței la coroziune a stratului acoperirilor polimerice de protecție anticorozive la acțiunea apei de mare natural recoltat din Marea Neagră.

5.1. Influența timpului în procesul de coroziune a oțelului naval E32 cu și fără acoperiri de protecție anticorozivă

Rezistența la coroziune a oțelului naval E32 cu suprafața sablată și fără acoperire de protecție polimerică anticorozivă a fost determinată într-o soluție de apă de mare recoltată din Marea Neagră, zona Mangalia larg, coordonatele de recoltare a apei de mare au fost - latitudine 44°20'49.0" N, longitudine 28°47'40.2"E. Soluția a avut cu un pH = 8.3, conductivitate de 21 mS/cm și o salinitate de 12.8 [‰] ppt.



Evaluarea rezistenței la coroziune a oțelului naval E32 cu suprafața sablată și fără acoperire de protecție anticorozivă s-a făcut prin utilizarea metodelor electrochimice și a fost comparat cu rezistența la coroziune a suprafețelor oțelului naval E32 acoperite cu filme polimerice de protecție anticorozivă, respectiv oțel naval E32 cu suprafața acoperită cu grund epoxidic și oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic peste care s-a aplicat vopsea acrilic poliuretanic.

5.1.1. Evoluția potențialului liber – OCP

Monitorizarea potențialului în circuit deschis a fost prima metodă electrochimică inițiată după imersia probelor supuse testelor de coroziune, cu scopul de a se observa comportamentul la coroziune a suprafețelor imersate în soluția corozivă (apă de mare naturală). Durata totală de monitorizare a OCP-urilor a fost de 98 de zile, în vederea atingerii unei valori staționare a potențialelor caracteristice oțelului naval E32 cu și fără acoperiri polimerice de protecție. Potențialul în circuit deschis (OCP - Open Circuit Potential), a fost măsurat direct, în raport cu un electrod Ag/AgCl utilizând un potențostat/galvanostat PGZ 301 (VoltaLab). Testele de coroziune au debutat prin monitorizarea evoluției potențialului liber după imersarea probelor în soluția de testare, până când a fost atinsă starea staționară. Măsurătorile potențial-timp ale celor trei suprafețe diferite studiate în apă de mare sunt prezentate în figura 5.1.

În cazul oțelului naval E32 în stare neprotejată cu suprafața sablată, se poate observa clar tendința OCP de a se deplasa ușor către valori negative față de valoarea inițială de imersie a $E = -637$ mV la începutul testelor de evaluare a coroziunii prin monitorizarea OCP către o valoare a potențialului $E = -671$ mV față de Ag/AgCl la sfârșitul celor 98 de zile de imersie în electrolit. Se poate observa în figura 5.1. că oțelul naval E32 are o tendință de deplasare continuă către valori mai negative, acest fapt Gurappa îl atribuie incapacității oțelului în stare neprotejată de a apăsa pe suprafața sa produșii de coroziune formăți [5.1].

Pentru proba de oțel E32 acoperită cu grund epoxidic se observă o deplasare continuă a potențialului liber către valori mai pozitive de la valoarea $E = -515$ mV înregistrând la sfârșitul celor 98 de zile de testare o valoare $E = -492$ mV. După o perioadă de evoluție a potențialului timp de 77 zile potențialul de echilibru a fost atins.

Proba de oțel naval E32 acoperită cu grund epoxidic ca strat intermediar al sistemului de protecție, valoarea potențialului liber la debutul monitorizării testelor de coroziune a avut valoarea $E = -415,01$ mV, se poate observa din figura 5.1. că potențialul liber are o tendință de deplasare ușor către valori pozitive atingând starea de echilibru la o valoare $E = -415$ mV după o perioadă de imersie în electrolit de 80 zile.

În urma evaluării evoluției potențialului în circuit deschis OCP s-a constatat că oțelul E32 cu acoperiri polimerice de protecție anticorozivă are potențialul liber deplasat către valori mai pozitive decât oțelul în stare neprotejată cu suprafața sablată, ceea ce indică un comportament mai nobil la coroziune.

5.1.2. Rezistența de polarizare - R_p

Evoluția rezistenței de polarizare, R_p , a fost efectuată prin măsurarea a 100 de curbe de polarizare liniare în jurul valorii de potențial liber cu o diferență de potențial foarte mică (± 40 mV) pentru a putea menține suprafața staționară. Așa cum este menționat în literatura de specialitate, rezistența de polarizare este singura metodă de monitorizare a coroziunii care face posibilă măsurarea vitezelor de coroziune (exprimate ca pierdere de grosime în timp) direct, în timp real.

Măsurarea rezistenței de polarizare (R_p) a fost utilizată pentru a putea determina capacitatea de protecție a acoperirilor polimerice folosite ca protecție anticorozivă pentru oțelul naval E32 deoarece valorile măsurate ale R_p care au fost înregistrate sunt invers proporționale cu curentul de coroziune (o rezistență mai mare de polarizare înseamnă un curent de coroziune mai mic). Rezistența de polarizare poate fi definită ca rezistența la oxidare a materialului în timpul aplicării unui potențial extern.

Curentul de coroziune determinat prin această metodă reprezintă curentul care apare la interfața metal/mediu coroziv atunci când metalul este imersat în soluție și reprezintă curentul instantaneu de coroziune. Cu cât rezistența de polarizare este mai mare cu atât viteza de coroziune este mai mică [5.2 - 5.5].

Rezistența de polarizare liniară R_p și viteza de coroziune V_{cor} au fost evaluate cu ajutorul softului VoltaMaster 4. Așa cum se poate observa din figura 5.2, valoarea minimă a rezistenței la polarizare (R_p) este atinsă de oțelul naval E32 fără acoperire de protecție această valoare de start, fiind de $1,322 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$. Această valoare R_p corespunde toare oțelului naval E32 fără acoperire de protecție rămâne constantă timp de 35 de zile în perioada imersiei în apă de mare apoi începe să crească și atinge după 42 de zile valoarea de $1.609 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$ iar după 56 de zile se stabilizează la o valoare de $1.759 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$. Valorile rezistenței de polarizare pentru E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat de protecție anticorozivă înregistrat o valoare de debut, R_p egală cu $50,450 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$ această valoare a scăzut ulterior după atingând o valoare de $48,975 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$ la terminarea celor 98 de zile de testare în electrolit valoarea R_p a fost de $\text{kohm} \cdot \text{cm}^2$.

Acoperirea finală acrilic poliuretanic de pe suprafața probei de oțel naval E32 a avut valoarea la începutul testării de $365,297 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$, după o perioadă de 42 de zile această valoare a R_p a scăzut la $315,972 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$ iar după o perioadă de încă 7 zile aceasta a început să crească și atinge la final o valoare de $322,634 \text{ kohm} \cdot \text{cm}^2$.

5.1.3. Evaluarea rezistenței la coroziune prin metoda Spectroscopiei de Impedanță Electrochimică - EIS

Măsurătorile de Spectroscopie de Impedanță Electrochimică (EIS) au fost efectuate în jurul potențialului în circuit deschis liber în soluție de apă de mare naturală, iar analiza datelor s-a făcut cu programul software specializat "Zview 3.4f", care corelează numeric datele spectrului cu un circuit electric echivalent asociat structurii stratului superficial analizat.



Datele EIS au fost reprezentate în diagrama Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală a impedanței: $-Z_{im} = f(Z_{real})$) și în diagrama Bode (modulul impedanței respectiv unghiul de fază în funcție de logaritmul frecvenței: $lg |Z| = f(\ln f)$; $\varphi = f(\lg f)$).

În domeniul frecvențelor înalte semicercurile din diagrama Nyquist sunt capacitive și constante în timp, fiind determinate de rezistența de transfer de sarcină și capacitatea stratului dublu-electric.

Pe de altă parte, diagramele oțelurilor E32 acoperite cu filme de protecție prezintă o buclă capacitivă de semicerc depresiv la frecvență înaltă și o buclă mare la frecvență joasă.

Acest comportament poate fi asociat cu penetrarea electrolitului în acoperire.

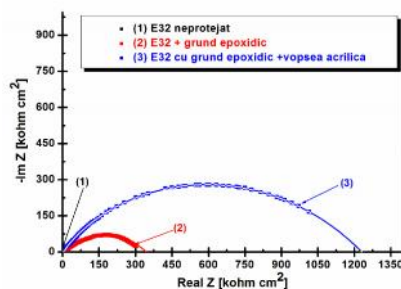


Figura 5.5. Diagrama Nyquist a spectrelor de impedanță măsurate (puncte individuale) și simulate (linie continuă) înregistrate pentru 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, b) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final

Rezistența de polarizare a oțelului E32 neprotejat față de rezistențele de polarizare pentru E32 acoperit cu grund epoxidic și E32 acoperit cu grund epoxidic și vopsea acrilică poliuretanică este foarte mică în comparație și a fost necesar prezentarea unui zoom a diagramei prezentate în figura 5.5 în figura 5.6.

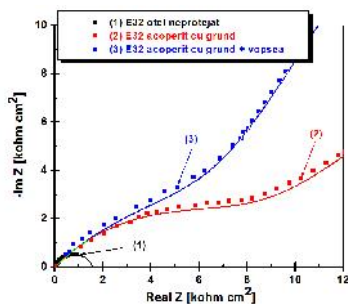


Figura 5.6. Mărire în domeniul frecvențelor înalte pentru: 1) o el naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilică poliuretanică ca strat final

5.2. Evaluarea evoluției rezistenței de polarizare din datele EIS în perioada de imersie de 98 de zile

Rezistența de polarizare a suprafețelor oțelului naval E32 cu și fără acoperiri de protecție anticorozive supuse testelor de coroziune în apă de timp de 98 de zile s-a dedus prin fitarea rezultatelor experimentale obținute cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică EIS cu ajutorul circuitului electric echivalent. Așa cum se poate observa din figura 5.10, analiza datelor experimentale a făcut posibilă evidențierea a trei perioade în evoluția coroziunii pentru o elul naval E32 cu și fără acoperiri polimerice de protecție anticoroziv în apă naturală recoltată din Marea Neagră.

În prima etapă, până la aproximativ 6 săptămâni de imersare continuă în apă de mare, coroziunea a fost relativ lentă și valorile medii a rezistenței de polarizare fiind constante. În etapa a doua, între săptămânii 6 și 8 de imersie, s-a înregistrat o creștere a deteriorării suprafeței oelului naval E32 în stare neprotejat – viteza de coroziune crescând. După depășirea acestui interval de timp pentru probele de oel naval E32 viteza de coroziune a început să scadă.

Explicația posibilă a acestui fenomen ar fi putea data de faptul că după un anumit timp de imersie care este destul de mare (în cazul de față prezentat fiind de peste 9 săptămâni de imersie) stratul de oxizi format pe suprafața oelului E32 în stare neprotejat cu suprafața sablată a fost suficient de gros și compact iar porii acestuia au fost astupați cu săruri insolubile prezente în apă de mare și care au fost formate datorită contactului cu oxigenul prezent în aer. Aceste condiții fiind îndeplinite se poate presupune că produsele de coroziune superficiale pot funcționa ca un strat cu proprietăți de barieră care încetinește coroziunea ulterioară.

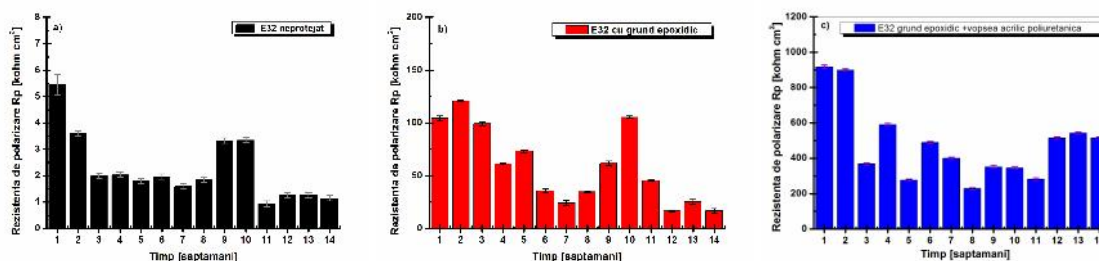


Figura 5.10. Evoluția rezistenței de polarizare în apa de mare din datele de impedanță spectroscopică electrochimică pentru: 1) oelul naval E32 fără acoperire de protecție cu suprafața sablată, b) oelul naval E32 acoperit cu grund epoxidic, c) oelul naval E32 acoperit cu grund epoxidic ca strat intermediar și vopsea acrilic poliuretanic ca strat final în timpul imersiei în apă de mare.

Așa cum este menționat în literatura de specialitate [5.1 - 5.15], după atingerea unei anumite grosimi a stratului de oxizi prezent pe suprafața oelului E32, aderența acestuia la suprafața oelului scade mult, în stratul de produse apar fisuri, iar o parte din oxizi se desprind de pe suprafață.

Pentru acoperirea grund epoxidic a oelului naval E32 din evaluarea rezistenței la polarizare obținută prin fitarea datelor experimentale timp de 14 săptămâni se distinge că și în cazul oelului E32 fără acoperire de protecție tot trei etape. Toți valorile rezistenței la polarizare a acoperirii de grund epoxidic sunt mult mai mari în comparație cu cele înregistrate în cazul suprafeței oelului E32 imersat în apă de mare, ceea ce indică o rezistență mai mare. Prima etapă este mai mică în comparație cu etapa evoluției coroziunii oelului E32 fără acoperire de protecție (figura 5.10.b)). Se poate remarca aceeași evoluție constantă a coroziunii până în săptămâna 6 după care în săptămânii 7 și 8 au loc unele creșteri ale valorilor rezistenței de polarizare care se stabilizează fără creșteri semnificative până la sfârșitul perioadei de imersie, adică 14 săptămâni.

Cele mai mari valori ale rezistenței la polarizare au fost înregistrate pentru suprafața oelului E32 acoperit cu vopsea acrilic poliuretanic. Evoluția coroziunii în timp pentru acoperirea de vopsea acrilic poliuretanic aplicată ca strat final peste stratul intermediar de grund epoxidic al sistemului de acoperire de protecție anticoroziv prezintă aceleași trei

etape în evoluția coroziunii pentru probele imersate în apă de mare pe o perioadă de 14 săptămâni. Etapa de început în care coroziunea este foarte lentă și constantă până în săptămâna 6 urmată în săptămâna 7 de o ușoară scădere iar în săptămâna 8 are loc creștere foarte sensibilă a valorii rezistenței la polarizare. După această perioadă coroziunea se scade ușor, valorile rezistenței la polarizare fiind constatate până la sfârșitul perioadei de testare prin imersia în apă de mare naturală, adică 14 săptămâni.

5.3. Concluzii parțiale

În urma analizei datelor prezentate în capitolul V se pot distinge următoarele concluzii:

A fost studiat comportarea la coroziune în apă din Marea Neagră pentru o elul naval E32 pentru 3 tipuri de suprafețe cu diferite acoperiri de protecție anticorozive timp de 98 de zile. Pentru evaluarea comportamentului la coroziune în timp, s-au folosit apă de mare, naturală, colectată din Marea Neagră zona Mangalia larg. Pentru studiile privind comportamentul și evoluția coroziunii s-au fost utilizat metode electrochimice de analiză.

Evaluarea potențialului în circuit deschis - OCP monitorizat timp de 98 de zile pentru probele de o el naval E32 cu diferite acoperiri polimerice de protecție, a arătat pentru o elul naval E32 fără acoperire de protecție anticorozivă, o deplasare continuă către valori negative, fiindcă acesta să atingă starea de echilibru. Acest fapt indicând că acesta nu este capabil de a forma strat de oxid care să formeze un strat pasiv de protecție împotriva atacului coroziunii.

Pentru probele de o el E32 cu acoperiri de protecție polimerice anticorozive, adică acoperirea cu grund epoxidic și cea cu vopsea acrilic poliuretanic, care au fost imersate timp de 98 de zile în apă din Marea Neagră, potențialul celor două tipuri de acoperiri a avut valori mai pozitive în comparație cu suprafața o elului naval E32 fără acoperire de protecție. Se poate concluziona că cele două tipuri de acoperiri a suprafeței o elului naval E32 au avut potențiale mai nobile.

Din monitorizarea evoluției în timp a rezistenței de polarizare R_p determinată prin metoda polarizării liniare se disting trei etape în evoluția coroziunii timp de 98 de zile în apă de mare naturală pentru fiecare suprafață analizată cu ajutorul acestei metode. Prima etapă urmată de scădere continuă și lentă până cu o durată de 42 de zile urmată de o scădere ușoară timp de 4 zile a valorilor rezistenței de polarizare iar după această a doua perioadă urmează o ușoară creștere a valorilor rezistenței de polarizare și stabilizarea valorilor înregistrate. Valorile rezistenței de polarizare R_p înregistrate la sfârșitul perioadei de timp de 98 de zile înregistrate pentru suprafața o elului naval E32 fără acoperire de protecție, au fost de 2,25 kohm·cm². Valori mai mari ale rezistenței de polarizare R_p s-au înregistrat la sfârșitul aceleiași perioade de timp ca și în cazul probei de o el E32 fără acoperire de protecție, valorile fiind de kohm·cm².

Cele mai mari valori ale rezistenței de polarizare s-au înregistrat pentru sistemul de acoperire de protecție anticorozivă a suprafeței o elului E32 compus din acoperirea de grund epoxidic folosit ca strat intermediar peste care a fost aplicată vopsea acrilic poliuretanic, valorile arătate la sfârșitul celor 98 de zile de imersie în apă de mare au fost de 322,63 kohm·cm².

Evoluția vitezei de coroziune V_{cor} exprimată ca pierdere de grosime în timp înregistrat pe parcursul a 98 de zile în apă din Marea Neagră pentru probele analizate, arată că acestea tind să se evolueze etapizat tot în trei etape la aceleași perioade de timp ca și în cazul rezistenței de polarizare.

Spectroscopia de impedanță electrochimică - EIS a evidențiat faptul că acoperirea de protecție anticorozivă a suprafeței oelului naval E32 compus din grund epoxidic peste care s-a aplicat vopsea acrilică poliuretanică a avut performanțele cele mai bune la atacul mediului coroziv, respectiv apă de mare naturală colectată din Marea Neagră în comparație cu acoperirea de grund epoxidic.

Evaluarea rezistenței de polarizare R_p în timp obținute din datele înregistrate și simulate ale EIS în timp sunt în concordanță cu cele obținute prin metoda polarizării liniare.

Se poate admite totuși că cele trei suprafețe imersate timp de 98 de zile în apă de mare se comportă asemănător în apă din Marea Neagră.

5.4. Bibliografie selectivă - capitol V

- [5.1] I. Gurrappa, G. Malakondaiah, Corrosion characteristics of DMR-1700 steel and comparison with different steels in marine environment, *Materials Science and Engineering A* 391 (2005) 235–242
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.079>
- [5.2] L. Mardare, L. Benea, Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment, *Materials Science and Engineering* 209 (2017) 012056 doi:10.1088/1757-899X/209/1/012056.
- [5.4] L. Benea, *Coroziune și Protecții Anticorozive - de la teorie la practică*, Galati- Academica (2017) ISBN 978-973-837-99-4.
- [5.6] L. Benea, *Metode avansate de investigare a materialelor*, Galati- Academica (2017) ISBN 978-606-606-003-5.
- [5.5] Mohammed A. Amin, Mohamed M. Ibrahim, Corrosion and corrosion control of mild steel in concentrated H_2SO_4 solutions by a newly synthesized glycine derivative, *Corrosion Science* 53 (2011) 873 – 885. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.10.022>.
- [5.9] L. Benea, L. Mardare, N. Simionescu, Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water, (2018) *Progress in Organic Coatings*, 123, (2018) 120-127.
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>.

-- / --



CAPITOLUL VI

ÎMBUNĂTĂȚIREA PERFORMANTELOR ANTICOROZIVE A GRUNDULUI POLIMERIC PRIN ADAOSUL DE NANOPARTICULE DISPERSE DE OXID DE TITAN ÎN OBIECTIVELE NANOCOMPOZITELOR POLIMERICE

Prezentul capitol urmărește influența nanoparticulelor de dioxid de titan TiO_2 care au fost înglobate în rășina polimerică a grundului epoxidic comercial Intergard 269 având drept scop obținerea unei rezistențe la coroziune mai mare a acoperirii de protecție împotriva coroziunii pentru oțelurile navale slab aliate, declanșate de agresivitatea mediului marin.

Pentru testele de coroziune din acest capitol s-a folosit apă de mare din zona Năvodari. Motivația acestei alegeri a fost dată de faptul că:

- Traficul maritim existent în zona portuară care deservește Rafinăria și uzina Petrochimic Petromidia, din Năvodari, poate influența caracteristicile apei de mare având ca efect degradarea structurilor metalice.

Grosimea stratului acoperirilor cu rol de protecție a fost de 110 μm pentru acoperirea cu grund epoxidic nemodificat și 90 μm pentru acoperirea de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 .

Pentru evaluarea comportamentului la coroziune s-au folosit următoarele metode electrochimice conform protocolului experimental prezentat în capitolul II.

6.2. Influența grundului polimeric armat cu nanoparticule de TiO_2 asupra curbelor de polarizare potențialodinamică comparative

În figura 6.2 (a) sunt prezentate curbele de polarizare potențialodinamică pentru cele trei suprafețe studiate în apa de mare. Deoarece curbele potențialodinamice înregistrate pentru oțelul naval E32 cu acoperiri de protecție polimerice și cu polimer nanocompozit fiind aproape perfect suprapuse pentru o mai bună vizualizare a domeniului pasiv în figura 6.2 (b) este prezentată o mărire în domeniul valorilor mai mici ale densităților de curent.

Din figura 6.2 se observă că pentru oțelul naval E32 neprotejat curba de polarizare înregistrată este caracterizată printr-o regiune pasivă îngustă, așa cum se arată în 6.2 (b). Capacitatea acestei regiuni pasive înguste având o valoare de 0,3 mV.



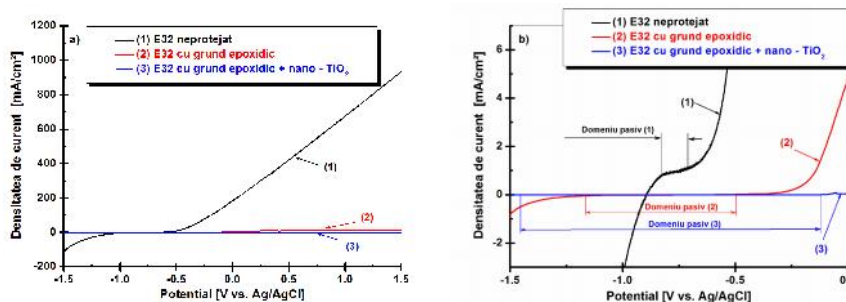


Figura 6.2. Curbe de polarizare în regim potenciodynamic pentru: 1) o el naval E32 neprotejat, 2) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic, 3) o el naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 imersat în apă de mare. (a) pe întreg domeniul de potențial și b) mărire în domeniul valorilor mici ale densităților de curent.

Acest lucru este indicat de creșterea rapidă a densității de curent transpasiv fără nici un semn de evoluție a oxigenului, ca urmare a degradării stratului pasiv format pe suprafața și a dizolvării oțelului. Aceste regiuni pasive înguste ale oțelului naval E32 neprotejat reflectă foarte înțelesiv natura severității atacului coroziv localizat indus de anionii de Cl^- , comparativ cu oțelul protejat de acoperirile polimerice.

În cazul acoperirilor polimerice observăm domenii pasive extinse, cel mai mare domeniu pasiv observându-se în cazul oțelului naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 care indică încă o dată că nanoparticulele de TiO_2 adăugate în grundul epoxidic oferă o îmbunătățire a performanțelor de rezistență la coroziune în comparație cu suprafața oțelului naval E32 neprotejat.

6.3. Influența adăosului de nanoparticule de TiO_2 în grundul polimeric asupra curbelor de voltametrie ciclică comparative

În figura 6.3. sunt arătate curbele de voltametrie ciclică trasate pentru oțelul neprotejat și filmele de protecție polimerice. Din figura 6.3 se poate observa în cazul probelor de oțel naval fără acoperiri polimerice de protecție, imersate în apă de mare natural din zona Nordului, că la debutul regiunii transpasive, curentul continuu să crească până când potențialul este inversat și curba se întoarce la potențialul inițial pe deasupra curbei dus, indicând o susceptibilitate la coroziunea localizată.

6.4. Influența adăosului de nanoparticule de TiO_2 în grundul polimeric asupra rezistenței la coroziune evaluată prin spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS)

Măsurătorile Spectroscopiei de Impedanță Electrochimică (EIS) au fost efectuate la potențialul liber în intervalul de frecvență cuprins între 100 kHz-10 mHz, cu o amplitudine a

semnalului de undă sinusoidal de 10 mV. Spectrele au fost reprezentate în diagrame Nyquist (Figura 6.4 - 6.5) cât și în reprezentare Bode (Figura 6.6 – 6.7)

În figura 6.4 sunt prezentate diagramele Nyquist corespunzătoare suprafeței neprotejate a oelului naval E32 fără acoperire de protecție cât și diagramele EIS, corespunzătoare suprafețelor acoperirilor polimerice și nanocompozite de protecție anticorozivă aplicate pe suprafața oelului E32 imersate în apă de mare.

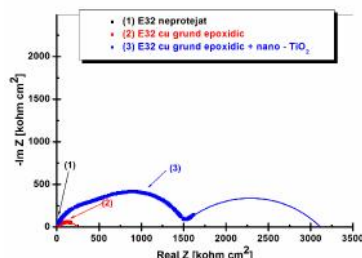


Figura 6.4. Diagrama Nyquist a spectrelor de impedanță măsurate (puncte individuale) și simulate (linie continuă) înregistrate în apa de mare pentru: (1) oel naval E32 neprotejat, (b) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, (c) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic modificat cu nanoparticule de TiO_2

Așa cum se observă în figura 6.4, semicercurile prezentate în diagrama Nyquist pentru oelul naval E32 cu acoperiri polimerice de protecție sunt foarte mari în comparație cu semicercul oelului naval E32 fără acoperire de protecție și pentru o mai bună vizualizare în figura 6.5 este prezentat un zoom a diagramei în domeniul frecvențelor ridicate.

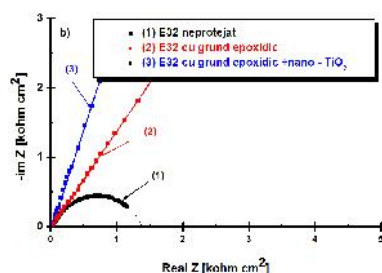


Figura 6.5. Mărire în domeniul frecvențelor ridicate a diagramei de spectroscopie de impedanță electrochimică trasată în apa de mare pentru: 1) oel naval E32 neprotejat, 2) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic nemodificat, 3) oel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2

6.5. Influența adăosului de nanoparticule de TiO_2 în grundul polimeric asupra rezistenței la coroziune evaluată în cele trei locații din apa Mării Negre

În acest subcapitol s-a evidențiat rolul distructiv al mediului marin din zona litorală Românească asupra materialelor metalice care sunt parte integrată a diferitelor elemente ale structurilor metalice, care se regăsesc în unitățile economico-industriale marine. Astfel s-a făcut o comparație a rezistenței la coroziune a oelului naval E32 cu diferite acoperiri de protecție sub acțiunea agresivă a mediului marin din trei zone geografice diferite. Parametrii fizico-chimici ai apei de mare recoltate din cele trei puncte fiind amintite în capitolul II. Axa Nordului, Agigea, Mangalia, este cunoscută pentru marea concentrare de unități industriale, marea aglomerare urbană (unde materialele metalice sunt încorporate ca elemente de construcții sau arhitecturale expuse în permanență la interacțiunea cu mediul atmosferic marin), zone portuare, antiere navale.

În figura 6.8 sunt prezentate valorile rezultate din modelarea și simularea diagramele măsurate de spectroscopia de impedanță electrochimică ale rezistențelor de polarizare R_p

pentru cele trei suprafețe ale oțelului naval E32 cu diferite acoperiri de protecție polimerice respectiv acoperirea de grund epoxidic simplu și acoperirea cu grund modificat prin încorporarea de nanoparticule de TiO_2 în matricea polimerică imersate în apă de mare colectat din cele trei zone topografice distincte din Marea Neagră și anume Mangalia, Navodari și Agigea.

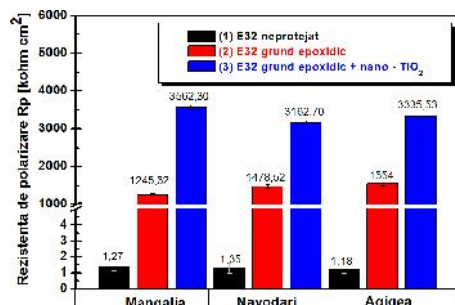


Figura 6.8. Valorile rezistenței de polarizare R_p rezultate din modelarea diagramelor de impedanță spectroscopică electrochimică măsurate pentru: (1) oțel naval E32 neprotejat, (2) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic, (3) oțel naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 imersat în apă de mare colectată din cele trei zone.

Din Figura 6.6, se poate observa că rezistența de polarizare înregistrată pentru oțelul naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 imersat în apă de mare din cele trei zone de recoltare, valorile R_p sunt sensibil egale chiar dacă parametrii măsurători pentru fiecare probă de apă de mare sunt relativ diferiți. Efectul nanoparticulelor de TiO_2 adăugate în matricea polimerică a grundului epoxidic a îmbunătățit în mod evident rezistența la coroziune a acoperirii de grund nanocompozit indiferent de caracteristicile apei de mare recoltate din cele trei zone geografice aproximativ de două ori în comparație cu acoperirea cu grund epoxidic simplu.

Din datele experimentale rezultate se poate spune că acoperirea de grund epoxidic modificat prin încorporarea în matricea polimerică a nanoparticulelor de TiO_2 formează o barieră de protecție mult mai eficientă decât grundul epoxidic nemodificat.

6.6. Concluzii preliminare

Monitorizarea potențialului liber la imersarea celor trei suprafețe în apă de mare a arătat o îmbunătățire potențială în cazul straturilor de grund epoxidic îmbunătățite cu nanoparticule dispersate de TiO_2 în matricea polimerică.

Prin trasarea curbelor de polarizare potențiodinamică, s-a observat că domeniul pasiv cu cel mai extins interval a fost obținut pentru oțelul naval acoperit cu grund modificat cu nanoparticulele de TiO_2 dispersate în matricea polimerică a grundului epoxidic.

Din voltametria ciclică s-a evidențiat faptul că oțelul neprotejat este susceptibil la coroziunea localizată, arătând histerezis specific. Oțelul acoperit cu grund epoxidic în care s-au adăugat nanoparticule TiO_2 nu arată domeniul transpasiv (curentul anodic nu a crescut) și relevă absența histerezisului specific coroziunii localizate.

Rezultatele EIS au arătat că nanoparticulele de TiO_2 amestecate în grundul polimeric formând acoperiri nanocompozite au îmbunătățit semnificativ performanțele acoperirii polimerice anticorozive în comparație cu grundul polimeric nemodificat.

Datorită efectului izolant al nanoparticulelor TiO_2 , proprietățile de barieră ale acoperirii de grund au fost crescute, reducând astfel transportul electrolitului și trecerea prin sistemul de acoperire a oțelului naval E32, reducând astfel procesul coroziv al apei de mare.

Testele electrochimice de corozie indică faptul că, grundul epoxidic amestecat cu nanoparticule de TiO_2 îmbunătățește semnificativ performanțele anticorozive ale acoperirilor cu primer epoxidic în comparație cu grundul epoxidic fără nanoparticule TiO_2 .

Acoperirea polimerică a structurilor de oțel destinate utilizării în aplicații pentru mediu marin este esențială pentru reducerea fenomenului de corozie din apa de mare.

Acoperirile polimerice cresc durata de viață a structurilor de oțel care funcționează în medii marine și ar putea contribui la siguranța exploatarea lor și la costuri de întreținere mai mici.

-- // --

CAPITOLUL VII

ÎMBUNĂȚIREA REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRUCTURILOR DIN OȚEL NAVAL EH36 SUDATE PRIN ACOPERIRE CU GRUND POLIMERIC MODIFICAT CU NANOPARTICULE DE TiO_2

În acest capitol a fost investigată influența nanoparticulelor de oxid de titan introduse în grundul polimeric asupra rezistenței la corozie a structurilor din oțel naval EH36 sudate, utilizate pentru construcții navale: Evaluarea rezistenței la corozie s-a realizat comparativ.

Codificarea probelor este: (i) oțel EH 36 fără acoperire protectoare folosit ca material de bază cu codul EH36PM, (ii) EH 36 îmbinare sudată cap la cap în poziția PA/1G fără acoperire de protecție cu codul probei EH36PAWJ, (iii) EH 36 îmbinare sudată cap la cap în poziția PA/1G acoperit cu grund polimeric nemodificat (primer), cod EH36PAWJEP și (iv) EH 36 îmbinare sudată cap la cap în poziția PA/1G acoperit cu grund polimeric modificat în care s-au dispersat nanoparticule de TiO_2 , cod EH36PAWJEP+ TiO_2 . Comportarea la corozie s-a făcut prin utilizarea metodelor electrochimice urmându-se influența nanoparticulelor asupra procesului de corozie rezultat în urma interacțiunii dintre oțelul EH36 sudat cu și fără acoperire de protecție anticorozivă în apa de mare. Grosimea acoperirilor organice aplicate a fost măsurată cu instrumentul PCE – CT – 28, iar grosimea filmului uscat (DFT – dry thickness film) a rezultat că are valoarea de 100 μm .



7.1. Rugozitatea i microdureitatea suprafe elor studiate

Profilul de rugozitate al suprafe elor probelor studiate a fost m asurat utilizând un rugozimetru Mitutoyo Surftest SJ-210.

Au fost obținute următoarele valori medii ale rugozității suprafe ei: $R_a = 2.864 \mu\text{m}$ pentru proba o el EH36PM material de baz , $R_a = 3,125 \mu\text{m}$, pentru proba cu îmbinare sudat EH36PAWJ f r acoperire de protec ie, $R_a = 2,485 \mu\text{m}$ pentru proba EH36PAWJEP acoperit cu grund epoxidic.

Pentru proba EH36PAWJEP + TiO_2 acoperita cu grund amestecat cu nanoparticule de TiO_2 , valoarea medie a rugozit ii suprafe ei a fost $R_a = 1.753 \mu\text{m}$.

Prin compararea parametrilor de rugozitate determinați se observ c valorile medii de rugozitate sunt apropiate pentru toate suprafe ele studiate, doar în cazul grundului epoxidic amestecat cu nanoparticule de TiO_2 , valoarea medie a rugozit ii suprafe ei scade u or la $1.753 \mu\text{m}$, confirmând o îmbun t țire a calității suprafe ei din acest punct de vedere.

7.4. Influen a nanoparticulelor de TiO_2 din grundul polimeric modificat asupra rezisten ei la coroziune evaluat prin trasarea diagramelor de spectroscopie de impedan electrochimic (EIS)

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) este cea mai eficientă metodă utilizat pentru a obține informații importante cu privire la mecanismul de protec ie la coroziune furnizat de straturile de protec ie și de filmele pasive formate pe suprafața materialelor.

Figura 7.4 (a, b) prezint graficele spectroscopiei de impedanță electrochimică în reprezentarea Nyquist a suprafe elor testate. Deoarece curbele pentru EH36PM și EH36PAWJ sunt foarte mici i nu se pot observa clar în figura 7.4 (a), au fost prezentate separat în figura 7.4 (b).

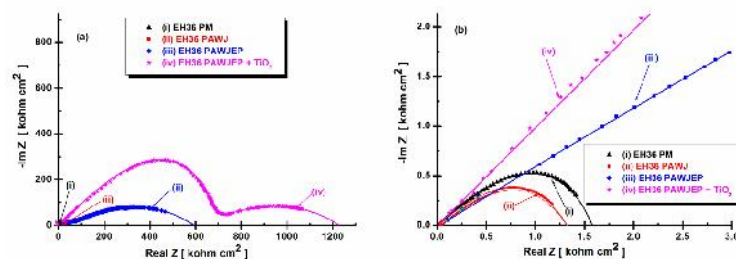


Figura 7.4. Diagrame EIS în reprezentare Nyquist pentru probele investigate în apa de mare în tot domeniul de frecven (a) și zoom în domeniul de frecvențe ridicate (b) pentru: (i) EH36PM fără acoperire de protec ie folosit ca material de baz , (ii) EH36PAWJ f r acoperire de protec ie, (iii) EH36PAWJEP acoperit cu grund polimeric i (iv) EH36PAWJEP + TiO_2 acoperit cu primer polimeric i nanoparticule TiO_2 . Simbolurile simple reprezint datele experimentale, în timp ce liniile reprezint rezultatele simulate

[L. Mardare date în curs de publicare]

Din figura 7.4 (a) se poate observa rezistența de polarizare obținută pentru acoperirea oțelului cu grundul amestecat cu nanoparticule disperse de TiO_2 , cod EH36PAWJEP + TiO_2 are valoare cea mai mare aproximativ $1200 \text{ kohm}\cdot\text{cm}^2$.

În timp ce grundul propriu-zis care are o valoare de aproximativ $600 \text{ kohm}\cdot\text{cm}^2$, cod EH36PAWJEP oferind o rezistență de polarizare mai mică în comparație cu cea a grundului amestecat cu nanoparticule disperse de TiO_2 .

7.5. Concluzii parțiale

Din datele prezentate în capitolul VII se pot evidenția clar următoarele concluzii:

Acoperirea polimerică a structurilor metalice destinate utilizării în mediul marin este esențială pentru reducerea vitezei de coroziune a diferitelor oțeluri folosite în industria navală la acțiunea apei de mare.

Monitorizarea potențialului liber pentru cele patru suprafețe imersate în apa de mare a arătat o deplasare a potențialului liber spre valori mai nobile în cazul acoperirilor cu straturi de grunduri epoxidice îmbunătățite cu nanoparticule de TiO_2 .

Monitorizarea evoluției rezistenței de polarizare demonstrează o creștere însemnată a acesteia în cazul oțelului naval sudat și acoperit cu grund nanocompozit, și scade de-a lungul vitezei de coroziune.

Rezultatele EIS au arătat că TiO_2 amestecat în grundul epoxidic pentru a forma acoperiri nanocompozite a îmbunătățit semnificativ performanțele anticorozive ale învelișului polimeric comparativ cu grundul epoxidic neamestecat cu nanoparticule. Datorită efectului izolator proprietățile de barieră ale nanoparticulelor de TiO_2 , ale acoperirii de grund, reduc astfel coeficienții de transport pentru ca electrolitul să treacă prin sistemul de acoperire al probelor imersate în apa de mare.

Adăugarea unei concentrații scăzute de nanoparticule TiO_2 îmbunătățește semnificativ rezistența la coroziune a acoperirilor de grund standard.

Acoperirile de grund unde au fost adăugate nanoparticule de TiO_2 au evidențiat o rezistență crescută la coroziune atunci când a fost aplicat pe oțel sudat EH36 expus mediului coroziv marin. Astfel s-a demonstrat că nanoparticulele dispersate de TiO_2 au un rol important în protecția împotriva coroziunii stratului de grund modificat.

-- // --



CAPITOLUL VIII

CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE ȘI DIRECȚII ULTERIOARE DE CERCETARE

8.1. Concluzii generale

8.1.1. Concluzii generale privind comportamentul la coroziune a oțelului naval E32 imersat în apă de mare naturală

Studiul comportamentului oțelului naval E32 fără acoperire de protecție anticorozivă dar și acoperit cu filme de protecție polimerice imersat în apă de mare naturală s-a realizat în apă colectată din trei zone topografice distincte din Marea Neagră.

Scopul cercetării a fost acela de evaluare comparativă a comportamentului la coroziune în apă de mare naturală a oțelului neprotejat, protejat cu diferite acoperiri polimerice și îmbunătățirea grundului polimeric prin armare cu nanoparticule disperse de oxid de titan.

Metodele electrochimice de evaluare a rezistenței la coroziune au oferit informații deosebit de valoroase a comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 fără acoperire de protecție și a suprafețelor polimerice de protecție anticorozivă a suprafeței oțelului E32 imersat în apă de mare naturală.

Monitorizarea potențialului în circuit deschis OCP a arătat că oțelul naval E32 fără acoperire de protecție anticorozivă imersat în apă de mare naturală, potențialul nu atinge starea de echilibru și are tendința de deplasare a potențialului către valori mai negative ceea ce indică că nu este capabil de a păstra pe suprafața sa a produșilor de coroziune formați.

Acoperirile polimerice de protecție anticorozivă, grund epoxidic, vopsea acrilică poliuretanică și acoperirea nanocompozită de grund epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 au arătat o tendință de deplasare a potențialului către valori mai pozitive, indicând un comportament mai nobil al acestor acoperiri, deci o rezistență mai bună la coroziune.

Din monitorizarea evoluției în timp a rezistenței de polarizare determinat prin metoda polarizării liniare se disting trei etape în evoluția coroziunii timp de 98 de zile în apă de mare naturală pentru fiecare suprafață analizată cu ajutorul acestei metode. Prima etapă urmată de scdere continuă și lentă până la o durată de 7 săptămâni urmată de o scdere ușoară timp de 2 săptămâni a valorilor rezistenței de polarizare iar după această a doua perioadă urmează o ușoară creștere a valorilor rezistenței de polarizare și stabilizarea valorilor înregistrate la sfârșitul perioadei de testare în electrolit.

Valorile rezistenței de polarizare înregistrate prin metoda Spectroscopiei de Impedanță Electrochimică - EIS sunt în concordanță cu cele înregistrate prin metoda polarizării liniare.



Analiza profilometriei 2D a rugozității suprafețelor probelor de oțel naval cu și fără acoperiri polimerice de protecție anticorozivă a evidențiat faptul că prin adugarea de nanoparticule de TiO_2 în dispersia lor în matricea polimerică a grundului epoxidic a dus la o micșorare a rugozității suprafeței acoperite cu grund epoxidic armat nanoparticule de TiO_2 în comparație cu suprafața acoperită cu grund simplu.

Creșterea grosimii stratului de film polimeric de protecție a suprafeței oțelului E32 a mărit rezistența la coroziune.

Microduratele suprafeței oțelului E32 acoperite cu epoxidic armat cu nanoparticule de TiO_2 a crescut în comparație cu suprafața acoperită cu grund simplu, în urma adugării de nanoparticule de TiO_2 .

Evaluarea gradului de hidrofobicitate a suprafeței a arătat caracterul mai hidrofob pentru suprafața acoperită cu grund epoxidic armat nanoparticule de TiO_2 în comparație cu suprafața acoperită cu grund epoxidic simplu, ceea ce indică o creștere a rezistenței la coroziune, corelându-se bine cu rezultatele din evaluarea coroziunii.

Analiza cu ajutorul metodei de difracție cu raze X (XRD) a arătat prezența produsilor de coroziune pe suprafața oțelului E32 neprotejat după testarea la coroziune în apă de mare natural recoltată din Marea Neagră. Prezența oxigenului pe suprafață confirmând apariția produsilor de coroziune (FeOOH).

Deasemenea analiza XRD a arătat că probele de oțel naval E32 cu suprafața acoperită cu filme polimerice de protecție nu au prezentat urme de produse de coroziune după testarea în apa de mare.

Micrografiile SEM au confirmat rezultatele obținute în urma analizei XRD, suprafața oțelului naval E32 a fost acoperită în totalitate de un strat compact și dens de produse de coroziune după testarea în electrolit, respectiv apă de mare naturală.

Prin trasarea curbelor de polarizare potențiodinamică, s-a observat o extindere a intervalului de potențial pasiv pentru toate straturile polimerice aplicate, cu cel mai extins interval pentru nanoparticulele de TiO_2 dispersate în matricea polimerică a grundului epoxidic.

Resultatele de voltametrie ciclică au dovedit un comportament mai bun al oțelului acoperit cu grund epoxidic în care matricea polimerică au fost dispersate nanoparticule de TiO_2 , care arată că au cel mai mare domeniu pasiv din domeniul potențialului scanat. Tot din voltametrie ciclică s-a evidențiat faptul că oțelul neprotejat este susceptibil la coroziunea localizată.

Rezultatele EIS au arătat că nanoparticulele de TiO_2 amestecate în grundul polimeric formând acoperiri nanocompozite au îmbunătățit semnificativ performanțele acoperirii polimerice anticorozive în comparație cu grundul polimeric nemodificat.

Datorită efectului izolant al nanoparticulelor TiO_2 , proprietățile de barieră ale acoperirii de grund au fost crescute, reducând astfel coeficientele de transport pentru cationii electrolitului de coroziune străc prin sistemul de acoperire a oțelului naval E32.

Comportamentul mai bun al oțelului naval E32 acoperit cu grund epoxidic armat cu nanoparticule TiO_2 este evidențiat prin resultatele de voltametrie ciclică. Diagramele de polarizare nu au scos în relief nicio creștere a densității curentului pe întregul domeniu de polarizare.

Acoperirile polimerice cresc durata de viață a structurilor de oțel care funcționează în



medii marine și ar putea contribui la siguranța exploatarea lor și la costuri de întreținere mai mici prin mărirea duratei de viață în exploatarea acestor structuri.

8.1.2. Concluzii generale privind comportamentul la coroziune și creșterea rezistenței la coroziune a structurilor sudate din oțel EH36

Acoperirea polimerică a structurilor metalice destinate utilizării în mediul marin este esențială pentru reducerea vitezei de coroziune a diferitelor oțeluri folosite în industria navală la acțiunea apei de mare.

Monitorizarea potențialului liber pentru cele patru suprafețe imersate în apa de mare arată o deplasare a potențialului liber spre valori mai nobile în cazul acoperirilor cu straturi de grunduri epoxidice îmbunătățite cu nanoparticule de TiO_2 .

Monitorizarea evoluției rezistenței de polarizare demonstrează o creștere însemnată a acesteia în cazul oțelului naval sudat și acoperit cu grund nanocompozit, și scade corespunzător vitezei de coroziune.

Rezultatele EIS au arătat că TiO_2 amestecat în grundul epoxidic pentru a forma acoperiri nanocompozite a îmbunătățit semnificativ performanțele anticorozive ale învelișului polimeric comparativ cu grundul epoxidic neamestecat cu nanoparticule. Datorită efectului izolator proprietăților de barieră ale nanoparticulelor de TiO_2 , ale acoperirii de grund, reduc astfel coeficienții de transport pentru ca electrolitul să treacă prin sistemul de acoperire al probelor imersate în apa de mare.

Adugarea unei concentrații scăzute de nanoparticule TiO_2 îmbunătățește semnificativ rezistența la coroziune a acoperirilor de grund standard.

Acoperirile de grund unde au fost adugate nanoparticule de TiO_2 au evidențiat o rezistență crescută la coroziune atunci când a fost aplicat pe oțel sudat EH36 expus mediului coroziv marin. Astfel s-a demonstrat că nanoparticulele dispersate de TiO_2 au un rol important în protecția împotriva coroziunii a stratului polimeric de grund modificat.

8.2. Perspective și direcții ulterioare de cercetare

Diversificarea studiilor de cercetare privind comportamentul la coroziune în apă de mare cu diferite concentrații de salinitate din diferite arii geografice pentru oțelurile navale.

Studii de cercetare privind evaluarea la coroziune a îmbinărilor sudate a oțelurilor navale.

Analiza comportamentului la coroziune marin a oțelurilor navale sablate cu ajutorul laserului.

Evaluarea comportamentului la coroziune marină a suprafețelor oțelurilor navale în urma deformării datorate solicitărilor mecanice.

Dezvoltarea de noi acoperiri de protecție polimerice pentru oțelurile navale rezistente la coroziunea marină.

Evaluarea proprietăților de aderență a acoperirilor organice de protecție anticorozivă



pentru o elurile navale.

Evaluarea rezistenței la uzur a acoperirilor organice pentru o elurile navale.

Studii de evaluare a tribocorozivă a sistemelor de acoperire organic pentru o elurile navale.

Evaluarea comportamentului acoperirilor polimerice la biocoroziune, prin studierea efectelor produse de algele din zona de litoral al mării negre.

-- // --

CAPITOLUL IX

CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE

9.1. Contribuții personale

Realizarea unui studiu bibliografic amplu care a avut la baza articole științifice din literatura de specialitate cu privire la comportamentul la coroziune marină a materialelor metalice și în special a oțelurilor navale. A metodelor de protecție anticorozivă folosite în domeniul naval.

Stabilirea unei metodologii prin realizarea unui plan de lucru care să asigure optimizarea evaluării comportamentului la coroziune a oțelului naval E32 și a acoperirilor organice polimerice a acestuia.

Obținerea unei acoperiri cu proprietăți îmbunătățite a rezistenței la coroziune în mediu marin prin folosirea unui grund epoxidic modificat prin adugarea de nanoparticule de TiO_2 .

Identificarea zonelor de recoltare a apei de mare din zona de coastă a mării negre în funcție de caracteristicile specifice ale acesteia.

Caracterizarea morfologică și structurală a oțelului E32 și a acoperirilor polimerice folosite ca acoperiri de protecție anticorozivă.

Evaluarea la coroziune în timp a oțelului E32 imersat în apă de mare naturală colectată din 3 zone topografice distincte din Marea Neagră.

Evaluarea proprietăților nanoparticulelor de dioxid de titan TiO_2 pentru a studia influența acestora asupra rezistenței la coroziune în apă de mare naturală recoltată din Marea Neagră.

Identificarea metodelor electrochimice și a parametrilor acestora pentru a putea realiza o evaluare optimă a proprietăților oțelului naval E32 și acoperirilor polimerice de protecție a acestuia împotriva coroziunii marine.



Conceperea unui plan de cercetare care să permită evaluarea proprietăților anticorozive ale acoperirilor organice de protecție anticorozivă.

Interpretarea datelor experimentale care au rezultat în urma folosirii metodelor de evaluare a comportamentului la coroziune marină a oțelului E32 fără acoperire de protecție dar și cu acoperiri organice folosind filme polimerice.

Diseminarea rezultatelor obținute în urma cercetărilor prin publicarea acestora sub forma de articole științifice în reviste de specialitate și participarea la conferințe științifice internaționale și naționale.

9.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

9.2.1. Publicații în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics) – 1

1) L Benea, L. Mardare, Nicoleta Simionescu, **Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water**, *Progress in Organic Coatings* 123 (2018) 120 - 127, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>, **Q1, I.F. = 3.420**, WOS:000444357000013

9.2.2. Publicații în ISI Proceeding Volume - 4

1) L. Mardare, L. Benea, Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment, 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 209 012056 DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012056; WOS:000423732100056

2) Laurențiu Mardare, Lidia Benea, Valentin Dumitra cu, **Behavior of naval steel with polymer protective coatings in sea water**, Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 6 – Nano, Bio and Green – Technologies for a Sustainable Future, Vol. 2 – Green Buildings Technologies and Materials, Green Design and Sustainable Architecture, p. 49–56, 2016, ISSN: 1314-2704. DOI: 10.5593/SGEM2016/B62/S26.007.; WOS:000391650000007

3) Valentin Marian Dumitra cu, Lidia Benea, Laurențiu Mardare, **Influence of anodizing voltage on the morphology and corrosion resistance of 1050 aluminum alloy**, Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 6 – Nano, Bio and Green – Technologies for a Sustainable Future, Vol. 1 – Micro and Nano Technologies, Advances in Biotechnology, p. 167–174, 2016, ISSN: 1314-2704. DOI: 10.5593/SGEM2016/B61/S24.022.; WOS:000391648800022

4) Doinița Pîrnu-Neagu, Lidia Benea, Valentin Marian Dumitra cu, Laurențiu Mardare, **Some corrosion problems in municipal waste water collection system of Galati**, Proceedings of 16th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2016, Book 5 – Ecology, Economics, Education and Legislation, Vol. 2 – Ecology and Environmental Protection, p. 743–750, ISSN: 1314-2704. DOI: 10.5593/SGEM2016/B52/S20.096.; WOS:000391519600096

9.2.3. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale - 5

1) L. Mardare, L. Benea, Marine corrosion behavior of EH 36 steel in the Black Sea, 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 012007, DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012007



2) Laurentiu Mardare, Lidia Benea; **Corrosion of architecture and infrastructure elements in Romanian Black Sea littoral area**; pp. 73-80. 17th International multidisciplinary scientific geoconference, SGEM 2017, Conference proceedings, Volume 17. Nano, bio and green – technologies for a sustainable future, Issue 62, Section Green Buildings Technologies and Materials, 29 June - 5 July, 2017, Albena, Bulgaria. ISSN 1314-2704. <https://doi.org/10.5593/sgem2017/62>.

3) Lauren iu MARDARE, Lidia BENE A. **Electrochemical Corrosion of Stainless Steels in Commercially Soft Drinks**. THE ANNALS OF “DUNAREA DE JOS” UNIVERSITY OF GALATI, FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, No. 2 - 2016, p. 19- 24. ISSN 1453 – 083X.

4) Laurentiu MARDARE, Lidia BENE A, Eliza D N IL , Valentin DUMITRA CU. **Polymeric coatings used against marine corrosion of naval steel EN32**. Key Engineering Materials 2016, Volume 699, Pages:71-79. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.699.71>

5) Adrian Diaconu, C t lin Solomon, Lidia Benea, Valentin Dumitra cu, Lauren iu Mardare.. **Corrosion Resistance of Zinc Coated Steel in Sea Water Environment**. THE ANNALS OF “DUNAREA DE JOS” UNIVERSITY OF GALATI. FASCICLE IX. METALLURGY AND MATERIALS SCIENCE, No . 3 – 2015, pag. 43 - 48. ISSN 1453 – 083X.

9.2.4. Lucr ri i postere prezentate la Congrese interna ionale, workshop-uri i seminarii - 17

1) L. Mardare, L Benea, **Marine corrosion behavior of EH 36 steel in the Black Sea**, EUROINVENT ICIR 2019 International Conference on Innovative Research May 16 th to 17th, 2019 Iasi – Romania. <http://www.euroinvent.org/cat/ICIR2019.pdf>

2) Laurentiu MARDARE, Lidia BENE A, Stefan Nabi FLORESCU, Danut MIHAILESCU, **Corrosion behavior in Black Sea water of welded joints processed on EH36 naval steel after bending deformation with root compression**. The 8th CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE & ENGINEERING, October 11-13, 2018, Galati Romania. <http://www.ugalmat.ugal.ro/BOOK%20OF%20ABSTRACT-UGALMAT2018%20.pdf>

3) Laurentiu MARDARE, Lidia BENE A, **Corrosion behaviour of two types of naval steel in Black Sea water protected with modified polymeric coating by addition of TiO₂ nanoparticles**, The 8th CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE & ENGINEERING, October 11-13, 2018, Galati, Romania. <http://www.ugalmat.ugal.ro/BOOK%20OF%20ABSTRACT-UGALMAT2018%20.pdf>

4) Stefan Nabi FLORESCU, Danut MIHAILESCU, Marius Corneliu GHEONEA, Lauren iu MARDARE, Lidia BENE A, **Macroscopic, microscopic and microdurty vickers HV1 analyzes of MAG-M mechanized deposited welding cords in horizontally position with solid and flux-cored wires**. The 8th CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE & ENGINEERING, October 11-13, 2018, Galati, Romania. <http://www.ugalmat.ugal.ro/BOOK%20OF%20ABSTRACT-UGALMAT2018%20.pdf>

5) Marius Corneliu GHEONEA, Stefan Nabi FLORESCU, Danut MIHAILESCU, Lauren iu MARDARE, Lidia BENE A, **Analysis of corrosion resistance of EH36 and butt welded joints in sea water**. The 8th CONFERENCE ON MATERIAL SCIENCE & ENGINEERING, October 11-13, 2018, Galati, Romania. <http://www.ugalmat.ugal.ro/BOOK%20OF%20ABSTRACT-UGALMAT2018%20.pdf>

6) Laurentiu Mardare, Lidia Benea, **Impact Of Marine Environment On Behavior Corrosion Polymer Coatings In Constanta Port Area**. 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, 24. Section Micro and Nano



Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria.

https://www.sgem.org/documents/programme/Day7_Programme_POSTER.pdf

7) Laurentiu Mardare, Lidia Benea, **Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment**, International Conference on Innovative Research. May 25th to 26th, 2017. Iasi – Romania.

DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012056

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR_2017.pdf

8) Laurentiu Mardare, Lidia Benea, **Corrosion Of Architecture And Infrastructure Elements In Romanian Black Sea Littoral Area**,

17th International Multidisciplinary Scientific Geoconference, SGEM 2017, 29 June - 5 July, 2017, Albena, Bulgaria, Section: Green Buildings Technologies and Materials.

https://www.sgem.org/documents/programme/Day5_Programme_WIND%20Hall.pdf

9) Laurentiu Mardare, Lidia Benea, **Degradation Of Marine Structures By Corrosion And Prevention Methods**, The IVth edition of the international conference of young researchers, 25th - 27th October 2017, Galati, Romania.

http://www.teme.ugal.ro/Program_TEME_2017.pdf

10) Lauren iu MARDARE, Lidia BENE. **The corrosion behavior of naval steel covered with polymeric paints in seawater**. Section I: Advanced Materials and Technologies (TMA 2016).

7th edition of International Conference on Material Science & Engineering - UgalMat 2016, 19 - 21 Mai 2016, organized by Department of Material Science and Engineering, Faculty of Engineering, "Dunarea de Jos" University of Galati, Romania.

<http://www.ugalmat.ugal.ro/>

<http://www.ugalmat.ugal.ro/Poster/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2016.pdf>

11) Lauren iu MARDARE, Lidia BENE. **Effect of ZnO nanoparticles on different polymer coatings for marine corrosion**. Session: NanoEngineering, NANO-37.

11th International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials – NANOSMAT 2016, 6 – 9 Septembrie 2016, Aveiro, Portugalia.

<http://www.nanosmat-conference.com/default.asp>

[http://www.nanosmat.co.uk/Downloads/Programme%20NANOSMAT%202016%20\(FINAL\).pdf](http://www.nanosmat.co.uk/Downloads/Programme%20NANOSMAT%202016%20(FINAL).pdf)

12) Lauren iu MARDARE, Lidia BENE. **Influence of polymer coatings against marine corrosion**. Session: Marine Corrosion, O-65837, pg. 77 – Scientific Programme.

The European Corrosion Congress – EUROCORR 2016, Advanced in linking scienceto engineering, Le Corum - Montpellier Conference Centre, 11 – 15 Septembrie 2016, Montpellier, Fran a.

<http://eurocorr.org/eurocorr2016.html>

http://eurocorr.org/eurocorr_media/EUROCORR+2016+Scientific+Programme.pdf

13) Lauren iu MARDARE, Lidia BENE. **The behavior of galvanized steel used in specific marine environment**. Session: Marine Corrosion, P-65727, pg. 54 – Scientific Programme.

The European Corrosion Congress – EUROCORR 2016, Advanced in linking scienceto engineering, Le Corum - Montpellier Conference Centre, 11 – 15 Septembrie 2016, Montpellier, Fran a.

<http://eurocorr.org/eurocorr2016.html>

http://eurocorr.org/eurocorr_media/EUROCORR+2016+Scientific+Programme.pdf

14) Laurentiu MARDARE, Lidia BENE, Valentin DUMITRA CU, Eliza D N IL .

Polymeric coatings used against marine corrosion of naval steel EN32,

Symposium 3, Session 2: Polymers, Functional Surface and Interfaces II, PPE2015-35.

The 3th International Conference on Polymers Processing in Engineering - PPE 2015, 24 – 26 Septembrie



2015, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/>

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Program.html>

15) Lauren iu MARDARE, Valentin DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ.

Advanced materials and coatings for marine corrosive environment – improving the corrosion resistance of naval steel by polymeric coatings.

The 3rd International Conference of Young Researchers - New Trends in Environmental and Material Engineering - TEME 2015, 21 - 23 Octombrie 2015, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

<http://www.teme.ugal.ro/>

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

16) Constantin SOLOMON, Adrian DIACONU, Lidia BENEĂ, Laurentiu MARDARE. **Corrosion resistance of zinc coated steel in sea water environment.**

The 3rd International Conference of Young Researchers - New Trends in Environmental and Material Engineering - TEME 2015, 21 - 23 Octombrie 2015, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

<http://www.teme.ugal.ro/>

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

17) Lauren iu MARDARE, Doina PÎRVU (NEAGU), Eliza DÎNĂILĂ, Lidia BENEĂ, **Nothing stays the same for ever: The environmental degradation and corrosion of materials – applications and protection methods in marine media**, 3th International Workshop on Achievement and Challenges for Functional Surfaces Obtained by Electrochemical Methods – Processing and Characterization, NanoSurf 03/2014 jointly with PERFORM, 23 – 25 July 2014, Galați, România.

http://www.cc-ites.ugal.ro/Invitation_Workshop_NanoSurf_03_-2014_&_PERFORM_2014.pdf

9.2.5 Lucrări și postere prezentate la Congrese naționale - 3

1) Lauren iu MARDARE, Lidia BENEĂ.

The influence of TiO₂ nanoparticles added to polymeric coatings on corrosion behaviour of coated naval steel in marine environment.

Section 1: Advanced research in mechanical engineering, industrial engineering, electrical engineering and systems engineering, O.P. 1.6, pg. 8 – Book of Abstract.

Scientific Conference of Doctoral Schools, SCDS-UDJG. Perspectives and challenges in doctoral research! IOSUD-UDJG, Galați, 8 - 9 of June 2017.

www.cssd-udjg.ugal.ro

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2017/Detailed_Conference_Programme_2.pdf

2) Lauren iu MARDARE, Lidia BENEĂ.

The corrosion behavior of naval steel covered with polymeric paints in marine environments.

Section 3: Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.4, pg. 44 – Book of Abstract.

Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (CSSD-UDJG 2016), Fourth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați, 2 - 3 Iunie 2016, Galați, România.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts>

3) Laurentiu MARDARE, Lidia BENEĂ, **Degradation of materials in specific saline environments with temperature differences and prevention methods.**

Session 3 : Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.6, p. 44-45 – Book of Abstract.

Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (CSSD-UDJG 2014), Fourth Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați, 15 – 16 Mai 2014, Galați, România.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/site/2014/resources/Book_of_Abstacts_2014.pdf



9.2.6 Premiera rezultatelor cercetării de către UEFISCDI pentru articolul - 1

1) L Benea, L Mardare, Nicoleta Simionescu, **Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water**, *Progress in Organic Coatings* 123 (2018) 120 - 127, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>, **Q1, I.F. = 3.420**.

WOS:000444357000013. Nr. curent 94, Lista 10.

<https://uefiscdi.gov.ro/resource->

[80293?&wtok=&wtkps=XY1RDsIgEETvwrffLpSWbu9gTDxBBawYLVhaMTheXeiP0a+d7Myb6bHGV0C OJFhNuoAVQwKVF7MQ/n52se7BjpVfymMt26GAZpAXxQsIz3aKIROAxOabQAFZpDKlk2URqjYHGIRa+3F/2PKmZJLJUsvSOj3s2EAggNw4GutWKndHwMlkt9g2o1m3U3q5vRyNdRNA13MyQallX1YE2k/zVa5K+neHw==&wchk=b330d4c966bfffdeca666071794baf014e053347](https://uefiscdi.gov.ro/resource-80293?&wtok=&wtkps=XY1RDsIgEETvwrffLpSWbu9gTDxBBawYLVhaMTheXeiP0a+d7Myb6bHGV0C OJFhNuoAVQwKVF7MQ/n52se7BjpVfymMt26GAZpAXxQsIz3aKIROAxOabQAFZpDKlk2URqjYHGIRa+3F/2PKmZJLJUsvSOj3s2EAggNw4GutWKndHwMlkt9g2o1m3U3q5vRyNdRNA13MyQallX1YE2k/zVa5K+neHw==&wchk=b330d4c966bfffdeca666071794baf014e053347)

9.2.7 Citări ISI (Clarivate Analytics) - 3

1) L Benea, L Mardare, Nicoleta Simionescu, **Anticorrosion performances of modified polymeric coatings on E32 naval steel in sea water**, *Progress in Organic Coatings* 123 (2018) 120 - 127, <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.06.020>, **Q1, I.F. = 3.420**.

WOS:000444357000013

Citat de două ori în jurnale indexate ISI.

1.1. Foteinidis G, Tsirka K, Tzounis L, Baltzis D, Paipetis A.S. *The Role of Synergies of MWCNTs and Carbon Black in the Enhancement of the Electrical and Mechanical Response of Modified Epoxy Resins*. 2019, *Applied Sciences*, 9(18), 3757. doi:10.3390/app9183757.

1.2. Radhamani A, Lau H.C, Ramakrishna S. *Nanocomposite coatings on steel for enhancing the corrosion resistance: A review*. 2019, *Journal of Composite Materials*, 002199831985780. doi:10.1177/0021998319857807.

2) L. Mardare, L. Benea, **Development of Anticorrosive Polymer Nanocomposite Coating for Corrosion Protection in Marine Environment**, 2017 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 209 012056
DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012056

WOS:000423732100056

Citat 1 dată în reviste indexate ISI.

2.1. Paredes M, Padilla-Rivera A, Güereca L. *Life Cycle Assessment of Ocean Energy Technologies: A Systematic Review*. *Journal of Marine Science and Engineering*, 2019, 7(9), 322. doi:10.3390/jmse7090322.

-- // --

