



Ing. Petru LAZĂR

STUDII ȘI CERCETĂRI PRIVIND REALIZAREA ȘI CARACTERIZAREA UNOR STRATURI FOSFATATE PE SUPRAFAȚA OȚELURILOR DESTINATE BETONULUI ARMAT

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Conducător de doctorat Prof. univ. dr. ing. Costică BEJINARIU

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI R E C T O R A T U L

Către

Vă facem cunoscut că, în ziua de 30 septembrie 2024 la ora 12:00 în Amfiteatrul T2 al Universității Tehnice "Gheorghe Asachi" din Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"Studii și cercetări privind realizarea și caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafața oțelurilor destinate betonului armat"

elaborate de domnul LAZĂR Petru în vederea conferirii titlului științific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

 BUJOREANU Leandru-Gheorghe, Profesor Universitar Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi 	președinte
 BEJINARIU Costică, Profesor Universitar Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi 	conducător de doctorat
 SEMENESCU Augustin, Profesor Universitar Universitatea Naţională de Ştiinţă şi Tehnologie POLITEHNICA Bucureşti 	referent oficial
 PREDESCU Andra Mihaela, Profesor Universitar Universitatea Naţională de Ştiinţă şi Tehnologie POLITEHNICA Bucureşti 	referent oficial
5. TOMA Ionuţ Ovidiu , Conferenţiar Universitar Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iaşi	referent oficial

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

RECTOR, Prof. univ. dr. ing. Dan CAŞCAVAL

Secretar universitate, Ing. Cristina NAGÎŢ

CUPRINS

Teză Introducere	Rez.
1. Stadiul actual a cercetărilor privind caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafața oțelurilor destinate betonului armat10	8
1.1. Considerații generale. Conlucrarea dintre beton și armătură10	8
1.1.1. Elemente privind betonul armat10	8
1.1.2. Influența proceselor de coroziune asupra rezistenței betonului armat11	8
1.1.3. Metode de protecție împotriva coroziunii utilizate pentru oțelul utilizat la ranforsarea betonului	9
1.2. Procese specifice de fosfatare18	10
1.2.1. Soluții de fosfatare. Parametrii de fosfatare	10
1.2.2. Caracteristicile stratului de fosfat	10
1.2.3. Aplicații	11
1.3. Concluzii	11
2. Obiective. Metodologia cercetărilor experimentale	12
2.1. Obiectivele tezei	12
2.2. Metodologia cercetărilor experimentale	12
2.2.1. Materialul utilizat în cercetările experimentale	13
2.2.2. Metodologia și tehnologia de depunere a straturilor de fosfat	13
2.3. Detalii experimentale referitoare la metodele de analiză și echipamentele utilizate	16
2.3.1. Microscopia optică	16
2.3.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)	17
2.3.3. Spectroscopia de radiații X prin dispersie de energie (EDX)	17
2.3.4. Difracția de raze X (XRD)	17
2.3.5. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de zgâriere și microindentare	17

2.3.6. Rezistența la coroziune a stratului fosfatat	17
2.3.7. Determinarea forței maxime de tracțiune și evaluarea aderenței armătură – beton 39	18
2.4. Concluzii	19
3. Cercetarea morfologiei și structurii straturilor de fosfat depuse pe oțelul OB3745	20
3.1 Caracterizarea structurală a straturilor de fosfat prin microscopie electronică debaleiaj45	20
3.2. Determinarea compoziției chimice a straturilor de fosfat prin analiza EDX48	21
3.3. Determinarea compușilor chimici formați în urma fosfatării prin difracție de raze X	23
3.4. Concluzii	23
4. Caracterizarea proprietăților mecanice ale straturilor depuse	24
4.1. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de rugozitate	24
4.2. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de zgâriere	25
4.3. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de microindentare	27
4.4. Concluzii	29
5. Cercetarea comportamentului la coroziune a straturilor de fosfat depuse pe oțelul OB3771	30
5.1. Determinarea comportamentului la coroziune71	30
5.1.1. Determinarea comportamentuluila coroziune a probelor martor, nefosfatate72	31
5.1.2. Comportarea coroziune a probelor fosfatate cu soluția I/Mg74	31
5.1.3. Comportarea coroziune a probelor fosfatate cu soluția II/Zn76	32
5.1.4. Comportarea la coroziune a probelor fosfatate cu soluția III/Mn77	33
5.1.5. Sinteza parmetrilor procesului de coroziune	33
5.2. Cercetarea morfologiei și structurii straturilor fosfatate după coroziune	34
5.2.1. Analiza morfologiei și structurii probelor martor după coroziune	34
5.2.2. Analiza morfologiei și structurii probelor fosfatate cu soluția II/Zn după coroziune83	36

6. Cercetarea aderenței straturilor depuse	42
6.1. Determinarea caracteristicilor mecanice ale betonului	42
6.2. Determinarea forței maxime de tracțiune și evaluarea aderenței armătură – beton92	43
6.2.1. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele martor	44
6.2.2. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele fosfatate cu soluția I/Mg95	44
6.2.3. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele fosfatate cu soluția II/Zn96	45
6.2.4. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele fosfatate cu soluția III/Mn98	46
6.3. Concluzii	47
7. Concluzii generale, contribuții personale și perspective de cercetare	49
7.1. Concluzii generale102	49
7.2. Contribuții personale	50
7.3. Perspective de cercetare	51
Bibliografie	52
Lista de lucrări	54

INTRODUCERE

Armătura, folosită la betonul armat, conform definiției din DEX reprezintă totalitatea barelor din metal care sunt prinse între ele, iar prin intermediul acesteia se realizează întărirea construcției. Betonul armat, este folosit pe scară largă in zile noastre, majoritatea construcțiilor fiind realizate cu acesta. Betonul armat este un element bicomponet: armătura si compozitul din beton (agregate și ciment).

Armătura se poate realiza din oțel, fier sau chiar mai nou a apărut in literatura de specialitate, din anumite fibre. Cimentul reprezintă un material de construcții, folosit frecvent pentru realizarea construcțiilor civile și industriale și se obține prin măcinarea clincherului.

Pulberea de clincher reprezintă un produs intermediar obținut la fabricarea cimentului, prin încălzirea materiei prime (calcar și argilă pentru ciment Portland, bauxită și calcar pentru ciment aluminos etc.), până aproape de temperatura de vitrifiere și prin transformarea ei devine o masă compactă și dură.

Principala utilizare a cimentului o reprezintă producerea mortalului și a betonului. Acesta în contact cu apa face priză și se întărește. Betonul simplu se realizează din ciment, apă și diferite agregate.

Agregatele folosite la realizarea betonului, reprezintă în general pană la 75 % din volumul betonului, fiind în general roci naturale. Acestea sunt fie în stare naturală, fie sunt obținute prin diverse operații de sortare, concasare, fiind vorba de balast, pietriș sau nisip.

În ultimii ani, domeniul construcțiilor a cunoscut o dezvoltare accentuată, iar dezvoltarea zonelor metropolitane ale orașelor, a făcut ca aceasta industrie să cunoască o dezvoltare rapidă, majoritatea construcțiilor fiind pe bază de beton armat. Acest lucru a dus la creșterea complexității arhitecturale, dar și la dezvoltarea performanțelor structurilor din beton.

O dată cu dezvoltarea arhitecturală, au crescut și exigentele de punere în operă a diferitelor structuri în domeniul construcțiilor, astfel, noile rigori au făcut elementelor de rezistență să li se imprime un aspect cat mai estetic.

De asemenea, în literatura de specialitate, apare tot mai des, armarea cu materiale compozite cu fibre. Aceasta armare este în general folosita la construcțiile care urmează să fie reabilitate sau la refacerea anumitor structuri independente din beton.

Teza de doctorat aduce o modestă contribuție teoretică și experimentală în domeniul ingineriei materialelor prin îmbunătățirea proprietăților oțelului OB37 utilizat la armăturile din beton folosind metoda fosfatării prin imersie.

Primul capitol, prezintă stadiul actual al cercetărilor asupra oțelurilor folosite ca armătură în domeniul construcțiilor. Sunt prezentate și caracterizate materialele din care sunt realizate armăturile, procesul de fabricare al acestora și caracteristicile specifice conform standardelor în vigoare. Totodată, s-a realizat o analiză asupra procedeului de fosfatare, procedeu care va fi ulterior folosit și în cadrul tezei de doctorat, dar și o vedere de ansamblu asupra proprietăților fizice, mecanice și chimice, ale oțelurilor utilizate la arăturile din beton pentru construcții.

Capitolul al doilea prezintă metodologia utilizată în cercetările experimentale, obiectivele propuse în cadrul tezei de doctorat, modul de alegere al materialului, metoda de realizare a depunerii de straturi, modul și componența soluțiilor de fosfatare, precum și tipul de analize folosite pentru a pune în evidență reușita stratul depus, dar și noile proprietăți obținute prin procesul de fosfatare. Nu în ultimul rând, sunt prezentate echipamentele folosite pentru realizarea experimentelor și punerea în evidență a rezultatelor.

În cel de-al treilea capitol sunt evidențiate morfologia și structura straturilor depuse. S – a folosit microscopia electronica de baleiaj pentru caracterizarea structurală a straturilor de fosfat, iar analiza EDX și cea prin difracție de raze X au fost folosite pentru a determina compoziția chimică a straturilor obține, respectiv compușii chimici formați în urma fosfatării.

În capitolul patru se realizează caracterizarea proprietăților mecanice ale straturilor fosfatate. Acest lucru este realizat prin analiza rezultatelor obținute de la testele de rugozitate, zgâriere și microidentare.

Capitolul cinci analizează comportamentul la coroziune a straturilor de fosfat depuse pe oțelul OB37, utilizat la armăturile din beton.

Aderența straturilor depuse este analizată în capitolul șase, probele au fost înglobate în beton și apoi s-au realizat încercările pe o mașină de tracțiune.

În finalul tezei de doctorat sunt prezentate, Concluzii generale, contribuții personale și perspecivele de cercetare, ce pun în evidență realizările bazate pe cercetările experimentale privind îmbunătățirea proprietăților oțelului OB37 utilizat la armăturile din beton, pe de o parte și noi direcții de cercetare, pe de altă parte.

CAPITOLUL 1

STADIUL ACTUAL A CERCETĂRILOR PRIVIND CARACTERIZAREA UNOR STRATURI FOSFATATE PE SUPRAFAȚA OȚELURILOR DESTINATE BETONULUI ARMAT

1.1. Considerații generale. Conlucrarea dintre beton și armătură 1.1.1. Elemente privind betonul armat

Betonul armat este un material structural utilizat pe scară largă în construcțiile civile, cum ar fi clădiri, baraje, poduri etc. Aceste structuri implică eforturi mari de construcție, costă foarte mult și are o durată de viață. Structurile din beton armat pot suferi deteriorări fizice (prin fisurare, îngheț, incendiu), deteriorare chimică (atac cu sulfat, atac cu acid, apă de mare, etc.) și coroziune a armăturii (Gani, M.S.J., 1997; Mehta, K., 2014; Duffó, G., 2012).

Coroziunea oțelului reprezintă cea mai mare amenințare și problemă de deteriorare pentru armăturile din oțel din structurile de beton din întreaga lume. În afară de problemele obișnuite de coroziune datorate expunerii generale la oxigen și umiditate, coroziunea armăturii din oțel beton poate fi accelerată de doi factori majori, și anume, pătrunderea ionilor de clorură și carbonatarea betonului (Shin, C.B., 2002).

În majoritatea studiilor, au fost analizate barele cu nervuri. Există un număr mai mic de aplicații în care, datorită diametrului mai mic al barelor de armare, acestea sunt utilizate într-o formă netedă, de exemplu în etrieri. În cazul barelor netede, pe lângă rezistența la coroziune (Yohai, L., 2016; Simescu, F., 2009), este monitorizată și aderența barelor la beton, care poate fi îmbunătățită sau menținută prin fosfatare (Samardžija, M., 2022; Bajat, J., 2008).

1.1.2. Influența proceselor de coroziune asupra rezistenței betonului armat

În 2009, Simescu și colaboratorii, au analizat în detaliu comportamentul la coroziune într-un mediu alcalin (mediul simulează electrolitul interstițial al betonului la temperatura camerei și s-a bazat pe $Ca(OH)_2 + NaOH + KOH +$ NaCl) a unui oțel beton acoperit cu fosfat de zinc. Ei au observat că într-o soluție alcalină cu sau fără cloruri, proba de oțel acoperită cu fosfat a arătat o rezistență mai bună decât cea a oțelului neacoperit cu fosfat. În primele zile de scufundare în mediul alcalin (pH = 12,6), a avut loc o dizolvare lentă a fosfofilitei și o dizolvare puternică a zincului metalic. Acesta din urmă, în prezența calciului, formează un complex de hidroxizinat, care este urmat de precipitarea calciului sub formă de hidroxizinat de calciu (Ca(Zn(OH)_3)_2H_2O). Astfel, se formează un strat dens și protector. Cu o soluție de ioni de clorură, la concentrații foarte mari care depășesc pragul de clorură tolerat pentru inițierea coroziunii oțelului în medii alcaline ([Cl-]/[OH-] > 0,6), filmul de hidroxizinat de calciu format prin acest tratament contribuie la reducerea agresivității clorurilor și oferă o protecție eficientă împotriva coroziunii armăturilor din oțel (Simescu, F., 2009).

Cu toate acestea, în timp, betonul continuă să se întărească și aici are loc carbonatarea; ca urmare, structura devine susceptibilă la coroziune (Marcos-Meson, V., 2012; Lazar, P., 2013; Jiang, C., 2020; Ezekiel, S., 2022).

Coroziunea generalizată, care afectează uniform întreaga lungime a barei, sau coroziunea prin pitting, care afectează o anumită parte a barei, au efecte importante asupra comportării mecanice a barelor de armătură din oțel (Fernandez, I., 2015).

1.1.3. Metode de protecție împotriva coroziunii utilizate pentru oțelul utilizat la ranforsarea betonului

Diverse proceduri sunt frecvent utilizate în încercarea de a minimiza coroziunea barelor de armare, cum ar fi protecția catodică (Page C.L., 2000-1), realcalinizarea (Page C.L., 2000-2) și aplicarea de acoperiri la exteriorul suprafeței de beton sau la barele de oțel de armare (Sagües A.A., 1991; Jalili M.M., 2009; Morris W., 2000). O altă alternativă este utilizarea inhibitorilor, care pot fi rentabilă și sunt ușor de aplicat. Aceștia pot fi utilizați în armătura de beton prin adăugare agentul inhibitor în timpul preparării betonului, o dată cu apa, sau prin aplicarea lui pe suprafața exterioară a betonului întărit. Aprecieri despre cele mai frecvente tipuri de inhibitori utilizați pentru repararea betonului și diferite mecanisme de inhibiție sunt disponibile în literatura de specialitate (Gaidis J.M., 2004; Sastri V.S., 1998; Söylev T.A., 2008). Cel mai frecvent inhibitorii amestecați sunt formați pe baza ionilor de nitriți (Valcarce M.B., 2008; Hansson C.M., 1998). Cu toate acestea, nitriții trebuie utilizați cu grijă deoarece pot contamina solul sau apa din jur.

Au fost investigați alți ioni pentru a inhiba coroziunea oțelului, și anume ionii de crom, fosfor, wolfram și molibdem (Abd El Haleem S.M., 2010; Gao Y.B.,2015; Tang Y., 2012). Analizând studiile observăm faptul că fosfații prezintă o serie de avantaje interesante, fiind vorba de costul scăzut și toxicitatea mică.

Pentru a evalua eficiența ionilor de fosfat ca inhibitori pentru betonul armat, unii autori simulează soluțiile poroase (Etteyeb N., 2006; Génin J.M.R., 2002; Bastidas D.M., 2015; Etteyeb N., 2007; Reffass M., 2009; Yohai L., 2016; Nahali H., 2014). În schimb, puține articole au raportat evaluări ale eficacită(ii ionilor de fosfat în mortare sau pastă ciment la timpi lungi de expunere (Dhouibi L., 2003; Shi J.J., 2014). Interacțiunea dintre ionii de fosfat cu pasta de ciment este un amestec complex. Unii autori afirmă că fosfații pot altera proprietățile mecanice ale betonului sau modifică timpii de întărire, deoarece se descompun și precipită sub formă de calciu fosfat, acesta scăzând eficiența inhibitorului (Elsener B., 2001; Etteyeb N., 2010). Cu toate acestea, alți autori susțin că acest inhibitor nu interferează și demonstrează că este eficient în mortare (Dhouibi L., 2003; Shi J.J., 2014; Elsener B., 2001). În plus, raportul adecvat fosfat/clorură în mortare este controversat și mecanismul de inhibiție nu este clar. Unii autorii propun un efect dublu, unde fosfatul de calciu ar putea bloca porii evitând difuzia, în timp fosfatul ar putea bloca locurile catodice sau anodice (Dhouibi L., 2003; Shi J.J., 2014; Nahali H., 2015; Bastidas D.M., 2013).

La nivel mondial coroziunea armăturii din oțel este o problemă uriașă, deoarece apariția prematură a defectelor în structurilor din beton duce la probleme de siguranță și implică un cost enorm pentru reparații și înlocuiri (Verbruggen H., 2016).

1.2. Procese specifice de fosfatare 1.2.1. Soluții de fosfatare. Parametrii de fosfatare

Toate soluțiile de fosfatare convenționale se bazează pe soluții de acid fosforic diluat pe bază de ioni de metale alcaline sau grele, care conțin în principal acid fosforic liber și fosfați primari ai ionilor metalici conținuti în baie (Lorin G., 1974; Sankara Narayanan T.S.N., 2005). În mod tradițional, fosfatarea se realizează prin imersarea produselor într-o baie cu o soluție de fosfat încălzită la 80–95°C (Freeman D.B., 1986; Rausch W., 1990; Sankara Narayanan T.S.N., 2005; Machu, W., 1950). Durata procesului de fosfatare este de 40–60 min și depinde de concentrația ionilor de fosfat din soluția de lucru și de temperatura de procesare (Lorin G., 1974; Sankara Narayanan T.S.N., 2005). Pentru a accelera procesul de fosfatare, se reduce eliberarea hidrogenului și oxidarea Fe2+ la Fe3+, în baie sunt introduși oxidanții Zn(NO3)2, NaF, NaNO2 (Pakseresht A., 2018; James D., 1971).

1.2.2. Caracteristicile stratului de fosfat

Acoperirile cu fosfat aplicate pe oțel, zinc, oțel zincat, aluminiu și alte metale similare au o structură cristalină cu o dimensiune a cristalului de la câțiva la aproximativ 100 µm (Ivanova D., 2019; Perekhrest N.A., 1992; Sato N., 1986; Sato N., 1987). Compoziția acoperirilor cu fosfat include multe componente diferite (Rumyantsev E., 2022). Există mai mult de 30 de compuși de fosfat (James D., 1971) găsiți în acoperirea cu fosfat. Componentele de fază incluse în filmul de fosfat cristalin au o culoare diferită, care se reflectă și în culoarea filmului (Rumyantsev E., 2022).

La fosfatarea pe suprafața metalului se observă două procese principale: precipitarea fosfaților și dizolvarea metalului de bază. În timpul fosfatării, stratul de suprafață al metalului este gravat ca rezultat al interacțiunii cu soluția de fosfatare. Principalele avantaje ale straturilor de fosfat includ o bună aderență la suprafața metalului și proprietăți de protecție ridicate (Fedosov S.V., 2019; Fedrizzi L., 2001; Samardžija M., 2022; Debnath N.C., 2013).

1.2.3. Aplicații

Sunt utilizate pe scară largă trei tipuri de acoperiri cu fosfat: pe bază de fosfați de fier, mangan și zinc (Khain I.I., 1973; Lapatukhin V.S., 1958; Griliches S.Y., 1985; Sankara Narayanan T.S.N., 2005; Ogle K., 2003).

Acoperiri format din fosfați de fier au fost primele care au fost dezvoltate. Astfel de pelicule de fosfat sunt de culoare gri închis. Li s-au gasit o gamă largă de aplicații pentru tratarea suprafeței produselor din oțel înainte de vopsire (Popić J.P., 2011; Albu-Yaron A., 1993).

Acoperirile formate din fosfați de mangan au o culoare gri închis și o culoare neagră. Acoperirile cu fosfat de mangan sunt folosite pentru a reduce frecarea produselor în combinație cu lubrifierea (Alvarado-Macías G., 2013; Ilaiyavel S., 2012).

1.3. Concluzii

Din stadiul lucrărilor de specialitate prezentate, se desprind o serie de concluzii, care sunt prezentate în continuare.

1.În vederea îmbunătățirii rezistenței la coroziune a oțelurilor destinate armării betonului se impun o serie de cercetări privind obținerea unor straturi fosfatate. Pentru aceasta este necesară optimizarea unor soluții de fosfatare și realizarea unor straturi fosfatate printr-o tehnologie specifică.

2.După obținerea straturilor fosfatate pe oțeluri beton se impune cercetarea morfologiei și structurii starturilor de fosfat depuse, urmărind:

• caracterizarea structurală a straturilor de fosfat prin microscopie electronică de baleiaj;

• determinarea compoziției chimice a straturilor de fosfat prin analiza EDX;

• determinarea compușilor chimici formați în urma fosfatării prin difracție de raze X.

3.Este necesară caracterizarea proprietăților mecanice ale straturilor depuse, prin:

• determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de rugozitate;

• determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de zgâriere;

• determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de microindentare.

4.Comportamentul la coroziune al stratului depus este un paramentru esențial, de care depinde în mare măsură calitatea betonului obținut;

5.De asemenea, este necesară determinarea aderenței dintre armătură (armătură care are depus un strat de fosfat) și beton.

CAPITOLUL 2

OBIECTIVE. METODOLOGIA CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE

2.1. Obiectivele tezei

Obiectivul general al tezei de doctorat constă în îmbunătățirea proprietăților de rezistență la coroziune a oțelului OB37 destinate betonului armat și dezvoltarea unei metode de protecție a acestuia împotriva coroziunii. Pentru îndeplinirea acestui obiectiv, trebuie parcurse o serie de etape:

(i) analiza materialului de bază utilizat din punct de vedere a compoziției chimice, precum și a caracterizării structurale;

(ii) pregătirea probelor în funcție de încercările la care urmează să fie supuse, precum și pregătirea soluțiilor pentru procesul de fosfatare;

(iii) fosfatarea probelor;

(iv) caracterizarea straturilor obținute prin diferite teste de laborator în vederea identificării proprietăților obținute.

Se vor efectua următoarele cercetări de laborator:

- analiza elementală – este necesară determinarea compoziției chimice a materialului de bază, cât și a compoziției straturilor depuse ulterior;

- caracterizarea structurală – se realizează cu scopul de a studia microstructura metalului, cât și formarea cristalelor prin fosfatare;

- caracterizarea mecanică – în vederea determinării coeficientului de frecare și modulului de elasticitate a straturilor de fosfat precum și la cuantificarea energie absorbite în urma impactului;

- caracterizarea chimică (rezistența la coroziune) – se aplică materialului de bază, cât și straturilor depuse în mai multe soluții ce pot intra în contact cu materialul de baza;

- cercetarea aderenței dintre beton și armătura fosfatată.

2.2. Metodologia cercetărilor experimentale

Abordarea acestei teme în cadrul tezei de doctorat aduce îmbunătățiri ale proprietăților oțelului OB37. Acest lucru duce la îmbunătățirea comportamentului la coroziune, prin diminuarea dezavantajelor datorate proprietăților scăzute de rezistență la coroziune și rezistență la impact ale oțelului.

Încercările experimentale privind straturile fosfatate pe care le voi realiza în cadrul tezei de doctorat sunt

- caracterizarea structurală:

- microscopie optică:
- microscopie electronică de baleiai (SEM):
- difractie de raze X (XRD):
- caracterizarea mecanică:
- test de zgâriere:
- test de indentare:
- rezistenta la coroziune:
- polarizare liniară;
- polarizare ciclică:
- caracterizarea suprafetei:
- aderenta beton-armătură.

2.2.1. Materialul utilizat în cercetările experimentale

În cercetările experimentale am folosit bare de otel OB37 cu diametrul Ø 10 mm, Figura 2.1.



Figura 2.1. Imaginea probelor înainte de fosfatare.

Caracteristicile mecanice ale otelului OB37 folosit în cercetările experimentale sunt prezentate în Tabelul 2.1.

OB 37	$\frac{\mathbf{R}_{c}}{[\frac{N}{mm^{2}}]}$	$\frac{\mathbf{R_m}}{[\frac{N}{mm^2}]}$	Alungirea A5 [%]
	255 (d=6-12)	360	25
	235 (d=14-40)	360	25

Tabelul 2.1. Caracteristicile mecanice ale otelului OB37.

Compoziția chimică a oțelului, obținută prin spectroscopie cu scântei si dată de furnizor, este prezentată în Tabelul 2.2.

Tabelul 2.2. Compoziția chimica a oțelului OB37.						
OB 37	С	Si	Mn	S	Р	Fe
	0.23	0.07	0.75	0.045	0.045	restul

. . (1 1 ° OD 27

2.2.2. Metodologia și tehnologia de depunere a straturilor de fosfat

Pentru a asigura o acoperire uniformă pe suprafața materialului, în procesul de fosfatare trebuie realizate următoarele etape:

pregătirea probei;

- degresare chimică alcalină;
- spălare cu apă rece curgătoare;
- spălare cu apă caldă;
- decapare chimică acidă;
- spălare cu apă rece curgătoare;
- fosfatare;
- spălare pentru neutralizare;
- spălare dubla cu apă curgătoare;
- uscare.

Ținând seama de tipul de material pe care urmează să se realizeze fosfatarea, dar și în funcție de substanțele care sunt folosite la realizarea soluțiilor, unele dintre etapele prezentate anterior pot fi eliminate sau pot fi adăugate alte etape.

Pentru a îmbunătății rezistența la coroziune și stratul de fosfat să adere cât mai bine la bara de OB37, suprafața acesteia trebuie să fie pregătită. Barele de OB37 au fost tăiate în probe cu o dimensiune de Ø10 mm și o grosime de 3 mm. Probele s-au șlefuit cu hârtie abrazivă SiC, granulație 400, 600, 800, 1000 și 1200.

După obținerea unei suprafețe omogene, probele au fost degresate într-o baie cu ultrasunete cu alcool etilic și apă distilată timp de 10 min și apoi timp de 15 min. Apoi, pe suprafața probelor s-a depus un strat de fosfat prin scufundarea acestora în soluția de fosfatare. Ultima etapă a procesului de fosfatare este reprezentată de uscare, ce poate fi realizată fie la temperatura camerei, fie la temperaturi ridicate 100 ÷ 150 °C utilizând etuve (Burduhos-Nergiş D.P., 2020).

Instalația din Figura 2.2, se regăsește în cadrul Departamentului de Ingineria Materialelor și Securitate Industrială, din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași, aceasta fiind folosită pentru parcurgerea etapelor din cadrul procesului de fosfatare.



Bale de degresare Bale de decapare Bale de fosfatre Figura 2.2. Vedere generală a instalației de fosfatare

Soluția de degresare chimică alcalină ce a fost utilizată în teza de doctorat are compoziția chimică prezentată în Tabelul 2.3.

Nr. crt	Substanta activă	Cantitatea*	
	Substanta activa	[g]	
1.	Carbonat de sodiu (Na ₂ CO ₃)	60	
2.	Fosfat trisodic (Na ₃ PO ₄ ·10H ₂ O)	60	
3.	Hidroxid de sodiu (NaOH)	90	
4.	Silicat de sodiu (Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O)	10	
5.	Agent tensioactiv	13	

Tabelul 2.3	Compozitia	chimică a	solutiei de	degresare folosi	tă
i adeiui 2.5.	Compoziția	chimica a	soluției de	degresare lolosi	ιa

Sunt câțiva factori de care trebuie să ținem seama când vorbim de decapare:

- tipul de material pe care urmează să facem decaparea;
- concentrația de cloruri feroase din soluție;
- modul de aderență al oxizilor;
- concentrația de acid din soluție;
- prezența inhibitorilor;
- temperatura la care se realizează decaparea;

- agitația (dacă instalația în care se desfășoară procesul este prevăzută cu agitator);

- perioada de timp în care proba stă imersată în soluția de decapare.

Tabelul 2.4. Compoziția chimică a soluției de decapare folosită

Denumirea substanței active	Cantitatea*
Acid clorhidric (HCl)	300 ml
Hexametilentetramină (C ₆ H ₁₂ N ₄)	0,9 g
Sulfat de sodiu (Na ₂ SO ₄)	0,3 g

În vederea obținerii unui strat de fosfați ce va îmbunătăți rezistența la coroziune a oțelului OB37, precum și a unui strat ce va putea fi folosit ca substrat pentru viitoare acoperiri, s-au utilizat soluțiile prezentate în Tabelele 2.5, 2.6 și 2.7. Cantitățile substanțelor active utilizate au fost calculate pentru 2 litri de soluție de fosfatare, fiind completată cu apă bidistilată.

Tabelul 2.5. Compoziția chimică a soluției de fosfatare I/Mg

Denumirea substanței active	Cantitatea*
Hidroxid de sodiu (NaOH)	7 g
Azotit de sodiu (NaNO ₂)	0,4 g
Carbonat de magneziu (MgCO ₃)	8,5 g
Acid fosforic (H ₃ PO ₄) 85%	23 ml

*cantitățile sunt pentru 21 de soluție.

Studij si cercetări privind realizarea și caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafata otelurilor destinate betonului armat

Tabelul 2.6. Compoziția chim	nică a soluției de fosf	atare
Denumirea substanței active	Cantitatea	
Hidroxid de sodiu (NaOH)	0,9 g	
Azotit de sodiu (NaNO ₂)	0,6 g	
Tripolifosfat de sodiu (Na ₅ P ₃ O ₁₀)	0,1 g	
Acid fosforic (H ₃ PO ₄)	22,00 ml	
Acid azotic (HNO ₃)	11,00 ml	
Zinc (Zn)	9 00 g	

- II/Zn

*cantitățile sunt pentru 21 de solutie. Tabelul 2.7. Compoziția chimică a soluției de fosfatare III/Mn

i aberar 2.7. Compoziția emm	ieu a soluției de 105
Denumirea substanței active	Cantitatea*
Hidroxid de sodiu (NaOH)	0,75 g
Azotit de sodiu (NaNO ₂)	0,45 g
Tripolifosfat de sodiu (Na5P3O10)	0,05 g
Acid fosforic (H ₂ PO ₄)	7,00 ml
Acid azotic (HNO ₃)	0,40 ml
Nichel (Ni)	0,03 g
Fier (Fe)	0,03 g
Mangan (Mn)	1.50 g

*cantitătile sunt pentru 21 de solutie.

Succesiunea etapelor procesului de fosfatare este prezentată în Figura 2.3.



Figura 2.3. Succesiunea etapelor procesului de fosfatare.

Ultima etapa în procesul de fosfatare este reprezentată de uscare. Uscarea se poate realiza prin evaporare, cu ajutorul curentilor de aer sau prin încălzirea probelor. În cazul nostru, uscarea s-a realizat cu ajutorul unei etuve de uscare Binder FD 23, convectie fortata, 201, 300 °C, Figura 2.4.

2.3. Detalii experimentale referitoare la metodele de analiză si echipamentele utilizate

2.3.1. Microscopia optică

Analiza prin microscopie optică oferă imagini ale morfologiei și dimensiunilor cristalelor de pe suprafata stratului de fosfat, având puteri de mărire de la 50X la 1000X.

2.3.2. Microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Procesul de acoperire trebuie să fie supus unor verificări amănunțite de calitate pentru a asigura performanța acoperirii. Calitatea acoperirilor prin conversie și analiza morfologiei cristalelor a fost efectuată cu microscopul cu scanare de electroni Vega Tescan LMH II din dotarea departamentului de Știința Materialelor din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.

2.3.3. Spectroscopia de radiații X prin dispersie de energie (EDX)

Pentru a determina compoziția chimică a straturilor de fosfat depuse pe suprafața probelor din oțelul OB37 s-a utilizat detectorul EDAX Bruker atașat microscopului cu scanare de electroni, modelul Vega Tescan LMH II aflat în dotarea departamentului de Știința Materialelor din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.

2.3.4. Difracția de raze X (XRD)

Analiza de difracție cu raze X a fost realizată pentru a obține tipul de cristale care s-au format pe suprafața oțelului OB37 fosfatat, utilizându-se difractometrul de raze X, model PANalytical X'Pert PRO MPD, ce se află în cadrul laboratorului de materiale avansate, Facultatea de Mecanică, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.

2.3.5. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de zgâriere și microindentare

Determinarea proprietăților mecanice a straturilor de fosfat și de vopsea depuse a fost realizată cu ajutorul micro-tribometrului universal CETR UMT-2 din dotarea Laboratorului de Tribologie din cadrul Facultății de Mecanică, Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.

2.3.6. Rezistența la coroziune a stratului fosfatat

Comportamentul la coroziune tuturor probelor a fost analizat prin polarizare liniară și voltametrie ciclică. Echipamentul folosit este un Potențiostat OrigaFlex OGF+01A ((OrigaLys ElectroChem SAS, Rillieux-la-Pape, Franta) cu o celulă electrochimică cu trei electrozi, compusă dintr-un electrod auxiliar de platină, un electrod de referință de calomel și un electrod de lucru.

Valoare pH-ului acestor soluții a fost determinată cu un pH-metru de tip RADELKIS OP-264/1 aflat în dotarea Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului "Cristofor Simionescu", Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași.

2.3.7. Determinarea forței maxime de tracțiune și evaluarea aderenței armătură – beton

Dispozitivul de încercare

Încercarea la aderență a armăturii din oțel s-a efectuat conform indicațiilor din SR EN 10080:2005 coroborate cu informații obținute din literatura științifică de specialitate. Pentru realizarea încercării la aderență sa utilizat următorul dispozitiv, prezentat în Figura 2.5.



Figura 2.5. Dispozitiv de încercare la aderență

Pregătirea epruvetelor

Pentru fiecare din cele 4 cazuri s-au confecționat câte 6 epruvete. Cofrajele din lemn au fost impregnate cu ulei pentru a nu absorbi apa din betonul proaspăt și a nu influența hidratarea cimentului ceea ce ar fi condus la obținerea unei clase de beton inferioară față de cea aleasă inițial. Înainte de turnarea probelor în cofraj, Figura 2.6, acesta a fost tratat suplimentar și un agent de decofrare de tip Sika Separol.



Figura 2.6. Pregătirea cofrajului în vederea turnării probelor

oţelurilor destinate betonului armat

Studii și cercetări privind realizarea și caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafața otelurilor destinate betonului armat

Figura 2.7. Epruvete pentru testul la aderență

Epruvetele au fost decofrate la 24 de ore după turnarea lor și depozitate în apă, Figura 2.8, pentru continuarea hidratării până la vârsta de 28 de zile. Pentru a evita apariția coroziunii armăturii din oțel, aceasta a fost protejată pe o distanță de 5 cm de la suprafața cubului din beton prin utilizarea unei benzi autoadezivă impermeabilă.

2.4. Concluzii

Datorită domeniului de utilizare a oțelului OB37 și anume cel al construcțiilor, acesta trebuie să reziste cât mai mult din toate punctele de vedere. Armăturile reprezintă partea centrală a unei construcții, care trebuie să reziste foarte mult timp. Metoda de fosfatare prin imersie este o metoda destul de simpla și în același timp ieftina de obținere de straturi fosfatate care fac ca proprietățile oțelului OB37 să se îmbunătățească. Principala proprietate care este îmbunătățită este reprezentată de rezistența la coroziune, lărgind astfel domeniul de utilizare al acestui oțel.

Utilizarea straturilor fosfatate, pe de altă parte, crește porozitatea suprafeței, astfel se îmbunătățește sau menține aderența, lucru care duce la o mai bună conlucrare între beton și armătură. De asemenea, o porozitate îmbunătățită ajută foarte mult sau poate fi utilizată ca baza pentru alte tipuri de acoperiri.

Pentru a pune în evidență faptul că, fosfatarea barelor de oțel OB37 utilizat în armaturi prin depunerea pe suprafața acestuia a unor straturi de fosfat noi, cu trei compoziții diferite, aduce un aport semnificativ asupra proprietăților, s-au utilizat echipamente moderne, astfel reușind să le caracterizez din punct de vedere chimic, structural, dar și mecanic.

CAPITOLUL 3

CERCETAREA MORFOLOGIEI ȘI STRUCTURII STRATURILOR DE FOSFAT DEPUSE PE OȚELUL OB37

3.1. Caracterizarea structurală a straturilor de fosfat prin microscopie electronică de baleiaj

Analiza structurală a suprafețelor realizate, Figura 3.1.a–c, pentru toate cazurile de fosfatare aplicate arată o suprafață care este în general acoperită cu depuneri parțiale de compuși din soluțiile electrolitice utilizate în timpul procesului de fosfatare; vezi Tabelul 3.1.

În toate cele trei cazuri de depuneri propuse, se pot observa zone între cristalele de la suprafață, numite zone intercristaline; datorită acestora, suprafața stratului este rugoasă, ceea ce este specific straturilor de fosfat depuse prin procesul de conversie chimică.



 Annuel
 Name
 Annuel
 Annuel

 Annuel
 Name
 Annuel
 Annuel

 Annuel
 Name
 Annuel
 Annuel

Figura 3.1. Micrografiile SEM ale suprafețelor fosfatate cu (a) soluția I, (b) soluția II și (c) soluția III.

Figura 3.2. prezintă imaginile SEM ale grosimii stratului obținute prin fosfatare cu cele trei soluții. Grosimea stratului depus este de $\sim 10 \mu m$, iar cea a stratului de conversie este de $\sim 20-30 \mu m$.



Figura 3.2. Imagini SEM ale grosimii stratului obținut prin fosfatare cu (a) soluția I, (b) soluția II și (c) soluția III.

3.2. Determinarea compoziției chimice a straturilor de fosfat prin analiza EDX

Pentru determinarea compoziției chimice a straturilor de fosfat depuse pe probele de oțel OB37 folosit la armăturile din beton, s-au folosit probe de formă cilindrică, care au fost debitare din bare de 6 m lungime cu diametrul de 10 mm. Dimensiunile probelor rezultate au fost: diametrul probei 10 mm și înălțimea de 3 mm.

S-au efectuat cinci determinări EDX pe suprafața fiecărui strat depus pentru cele trei soluții de fosfatare folosite, în zone diferite ale probei. Analiza s-a realizat cu ajutorul detectorului EDAX Bruker atașat microscopului de baleiaj Vega Tescan LMH II.

Straturile de suprafață obținute în urma procedurilor de fosfatare prezintă compuși pe bază de PO împreună cu compuși chimici specifici dați de fiecare soluție; Tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Compoziția chimică a suprafețelor fosfatate.						
Suprafața		Soluția de fosfatare I/Mg	Soluția de fosfatare II/Zn	Soluția de fosfatare III/Mn	EDS Error %	
0%	wt	19.96	38.06	33.12	2.0	
0%	at	33.89	66.55	62.01	2.9	
Eo04	wt	61.78	15.1	47.66	1.5	
ге%	at	30.05	7.56	25.56	1.5	
C%	wt	14.33	-	-	1.0	
	at	32.4	-	-	1.9	
D 0/	wt	3.05	12.31	6.4	0.25	
P%	at	2.68	11.12	6.2	0.25	
M_a0/	wt	0.88	-	-	0.12	
NIg%	at	0.98	-	-	0.12	
Mm0/	wt	-	-	3.6	0.11	
111170	at	-	-	1.96	0.11	
N:0/	wt	-	-	0.58	0.07	
IN1%	at	-	-	0.3	0.07	
7.0/	wt	-	34.52	-	0.2	
Zn%	at	-	14.76	-	0.2	

Studii și cercetări privind realizarea și caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafața oțelurilor destinate betonului armat

În Figurile 3.3., 3.4. și 3.5. sunt prezentate spectrele EDX pentru straturilor de fosfat obținute, precum și microstructura EDX a acestora.



Figura 3.3. Analiza EDX a probei fosfatate cu soluția de fosfatare I/Mg, (a) distribuție chimică elementală, (b) spectrul EDX.



Figura 3.4. Analiza EDX a probei fosfatate cu soluția de fosfatare II/Zn, (a) distribuție chimică elementală, (b) spectrul EDX.



Figura 3.5. Analiza EDX a probei fosfatate cu soluția de fosfatare III/Mn, (a) distribuție chimică elementală, (b) spectrul EDX.

În spectrele EDX se poate observa procentul atomic pentru constituenți. Rezultatele obținute confirmă prezenta Mg, Zn, Mn, și Ni pe zona unde există strat fosfatat pe probe. Faptul că apare și fier, acest lucru se poate întâmpla din cauză că se formează structuri cristaline de fosfofilit sau datorita faptului că razele X pot penetra până la interfața cu substratul care este bogat în Fe. Analiza EDX certifică faptul că cele trei soluții de fosfatare folosite au creat straturi superficiale subțiri pe oțelurile OB37 utilizate la obținerea structurilor din beton armat.

3.3. Determinarea compușilor chimici, formați în urma fosfatării, prin difracție de raze X

Difracția de raze X este o tehnică analitică de caracterizare a materialelor solide, organice sau anorganice, intensitățile de difracție fiind generate în urma interacțiunilor radiațiilor X cu electronii atomilor din rețea.

Pentru realizarea analizei prin difracție cu raze X, probele fosfatate au fost analizate pe un difractometru, aflat în dotarea Laboratorului de Elaborare a Aliajelor Speciale al Centrului de Cercetări și Expertizări Eco Metalurgice din cadrul Universității POLITEHNICA din București, rezultatele fiind prezentate în Figurile 3.6., 3.7. și 3.8.

Analiza difractogramelor rezultate pentru probele din oțel OB37 utilizat la armăturile din beton armata dus la identificarea următorilor compuși: pentru soluția I - Mg2(PO4)2, pentru soluția II - Zn3(PO4)2x4H2O si Zn2Fe(PO4)2x4H2O, iar pentru soluția III - Zn3(PO4)2x4H2O, Zn2Fe(PO4)2x4H2O și (Mn,Fe)5H2(PO4)2x4H2O.

3.4. Concluzii

Straturile obținute prin metoda imersării în cele trei soluții de fosfatare, compoziția chimică a acestora, precum și a compușilor formați în urma fosfatării, s-a analizat structural stratul depus prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj, iar analiza EDX și cea a difracției de raze X v-a evidenția compoziția chimica a straturilor și a compușilor formați în urma fosfatării.

CAPITOLUL 4

CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR MECANICE ALE STRATURILOR DEPUSE

Aspecte generale ale suprafeței probelor au fost obținute prin profilometrie și sunt date în Figurile 4.1. a-d. Chiar dacă s-a constatat că mărimea cristalului și tipul de cristal format în timpul fosfatării sunt dependente de rugozitatea suprafeței substratului, iar acesta este și cazul după procesul de sablare dacă are loc (Sandu, 2012), în cazul acestui studiu, autorul și-a propus să obțină o creștere a rugozității suprafeței obținute prin fosfatare în comparație cu rugozitatea suprafeței oțelului beton aplicată în general în practică.



Figura 4.1. Profilometria suprafeței pentru (a) suprafața metalică inițială și cu fosfatare (b) soluția I, (c) soluția II și (d) soluția III.

În Tabelul 4.1. sunt prezentați parametrii profilului de rugozitate al suprafețelor straturilor depuse și cel al substratului.

Specimen	R _a [µm]	\mathbf{R}_{sk}	R _q [μm]	\mathbf{R}_{ku}
Substrat	0.05	0.54	0.07	4.71
MgC03	0.14	-0.14	0.17	0.17
Zn	1.37	-0.01	1.67	0.57
MnZnNi	0.37	1.22	0.55	7.99

Tabel 4.1. Parametrii profilului de rugozitate al suprafețelor straturilor depuse și al substratului.

Parametrul de curtoză (Rku), Tabelul 4.1., adaugă informații despre forma profilului suprafețelor investigate. Astfel, dacă se află în limitele lungimii de referință, profilul are relativ puține vârfuri și adânciturile pronunțate și rezultă un profil "platikurtic"-Rku < 3; probele fosfatate cu solutiile I si II au fost găsite în această situație; în plus, dacă profilul are multe vârfuri înalte și adâncituri pronunțate, rezultă un profil "lep-tokurtic" cu Rku > 3.

Probele inițiale și cele fosfatate cu soluția III au prezentat un parametru Rku mai mare de 3, chiar Rku > 4. Valoarea mare a parametrului Rku pentru proba fosfatată cu soluție III (aprox. 8) recomandă această procedură pentru obținerea unei suprafețe cu o capacitate mare de aderență.

4.2. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de zgâriere

Testele de zgâriere au fost efectuate pe o lungime de 11 mm pentru toate probele și au arătat un comportament diferențiat între materialul metalic și cele cu straturi fosfatate, vezi Figura 4.2. Variația tensiunii și a frecării au fost utilizate pentru a obține și a reprezenta grafic coeficientul de frecare.



Figura 4.2. Variația coeficientului COF cu distanța pentru: suprafața metalică inițială și suprafețele fosfatate cu soluțiile de fosfatare I, II și III

Variația coeficientului de frecare al substratului metalic, care poate fi considerat un semnal de fond, se adaugă pentru probele cu straturi fosfatate și comportamentul fiecăruia dintre straturile obținute în funcție de soluția utilizată (I, II, sau III). În afară de o scădere bruscă a coeficientului de frecare a probei fosfatate cu soluția III, culoare albastră în graficul de variație din Figura 4.2., probele au prezentat un comportament similar. Scăderea valorii coeficientului de frecare în acest caz, foarte apropiată de valorile obținute pe substratul metalic, se poate datora întreruperii parțiale a stratului de fosfat în acea zonă.

Valorile medii ale rezultatelor obținute la testul de micro-zgâriere a straturilor fosfatate cu cele trei soluții și a probei nefosfatate sunt prezentate în Tabelul 4.2.

1 40 4		 	 -Benner e	a servernor	acpuse
(valori medi	ii).				
Soluția fosfata	de de	F _x [N]		Cof	

Tabelul 4.2 Rezultatele testului de micro-zgâriere a straturilor depuse

fosfatare	F _x [N]	Cof
Inițial	0,845	0,149
Soluția I/Mg	2,862	0,491
Soluția II/Zn	2,588	0,436
Soluția III/Mn	2,937	0,493

Urmele de zgâriere de pe suprafețele probei fără fosfatare sunt prezentate în Figura 4.3. (a), iar cele cu fosfatare cu diferite soluții experimentale sunt prezentate în Figura 4.3. (b–d).

Variațiile coeficientului de frecare obținut prin testul de zgârietură sunt confirmate de imaginile SEM ale urmelor, Figura 4.3. (a–d), dar și de distribuția elementelor pe suprafață care se poate observa tot în Figura 4.3. (a–d). Structural, urmele sunt asemănătoare, având aproximativ aceeași grosime de aproximativ 75–80 μ m și fără întreruperi. Există o excepție, și anume proba fosfatată cu soluția II, Figura 4.2. (c) și 4.3. (c), unde stratul de fosfat poate fi observat după zgâriere.



26



Figura 4.4. Imaginile EDS ale distribuțiilor elementale pe zonele zgâriate: (a) suprafața nefosfată și pentru suprafețele fosfatate (b) cu soluția I, (c) cu soluția II si (d) cu soluția III.

Distribuțiile elementelor confirmă difuzia elementelor din soluția de fosfatare în partea superioară a substratului metalic în timpul depunerii, aceleași elemente fiind prezente pe urmele de zgârieturi unde stratul extern de fosfat a fost îndepărtat mecanic prin forța indentorului. Probele fosfatate cu soluția II, Figura 4.4. (c), arată zone în care stratul de fosfat a rezistat stresului extern de zgâriere și nu a fost îndepărtat complet de indentor. Acest lucru se întâmplă chiar dacă microduritatea este mai mică la suprafață, dar stratul de fosfat depus prezintă o elasticitate mult mai bună.

4.3. Determinarea caracteristicilor mecanice prin teste de microindentare

Testul de microindentare a fost efectuat folosind tribometrul CETR UMT-2, Ettlingen, Germania folosind metoda Rockwell. Etapa inițială de preîncărcare, efectuată cu o forță de 1% din forța maximă de încercare, a fost obținută într-o perioadă de timp cuprinsă între 10 s și 30 s. Forța maximă de încărcare utilizată în acest studiu a fost de 9 N. S-au efectuat un număr de trei teste pe proba de oțel OB37 nefosfatat, ale căror valori obținute sunt prezentate în Tabelul 4.3. (Inițial). Valoarea medie a durității obținute este de 1,59 GPa, modul de elasticitate este de 148,46 GPa, iar valoarea medie a rigidității de contact este de 5,17 μ m.

Graficul specific al probei cu valorile cele mai apropiate de cele medii, Figura 4.5., prezintă o deformare reziduală de aproximativ 4,72 µm, care este sistemul care se comportă plastic fără apariția de macrofisuri.

Indentațiile de adâncime, Figura 4.5., sunt în mare parte în stratul de acoperire fosfatat (de obicei 20–30 µm) cu o adâncime mai mare pentru probele fosfatate cu a doua soluție (soluția II). Ambele straturi obținute în urma fosfatării cu soluția I și III au prezentat valori ale modulului Young de indentare apropiate de cele ale materialului metalic CS, ceea ce este considerat un mare avantaj pentru proprietățile mecanice ale materialului depus. Valorile durității

au prezentat un strat omogen în toate cazurile și a existat o valoare mai mică a durității pentru proba fosfatată cu soluția II. Din punct de vedere al rigidității de contact, proba fosfatată cu a doua soluție a prezentat cele mai bune rezultate, cu o valoare mai mică decât substratul metalic. Cu toate acestea, toate probele au valori similare; lucru care se poate vedea în Tabelul 4.5.

	Nr. crt.	Modul de dentare Young [GPa]	Duritate [GPa]	Sarcina maximă [N]	Deplasarea maximă [µm]	Rigiditatea [N/µm]	Aria de contact [µm²]
	Punctul 1	92.55	1.63	8.99	5.31	7.76	5517.57
tial	Punctul 2	212.19	1.54	9.00	5.12	16.56	5856.25
Ini	Punctul 3	140.64	1.62	8.99	5.07	11.33	5559.55
	Media	148.46	1.59	8.99	5.17	11.88	5644.45
	Punctul 1	150.64	1.54	9.02	5.27	12.36	5866.21
a I/Mg	Punctul 2	126.15	1.63	9.02	5.12	10.27	5539.07
Soluția	Punctul 3	187.87	1.46	9.03	5.41	15.34	6166.61
	Media	154.89	1.54	9.02	5.27	12.65	5857.29
	Punctul 1	86.29	0.98	9.02	8.17	9.33	9181.95
a II/Zn	Punctul 2	100.39	1.13	9.00	7.12	10.02	7974.12
Soluția	Punctul 3	167.28	1.38	9.00	5.72	14.26	6507.06
	Media	117.98	1.16	9.01	7.01	11.21	7887.71
-	Punctul 1	221.41	1.42	9.02	5.52	17.89	6377.38
III/W	Punctul 2	118.57	1.69	8.99	5.00	9.53	5335.96
soluția	Punctul 3	103.51	1.42	9.02	5.84	9.18	6337.26
	Media	147.83	1.51	9.01	5.45	12.20	6016.86

Tabelul 4.3. Rezultatele experimentului de microindentare.



Figura 4.5. Grafice de indentare ale suprafeței metalice inițiale și cu soluțiile de fosfatare I/Mg, II/Zn și III/Mn.

4.4. Concluzii

Principalele concluzii desprinse din rezultatele experimentale sunt:

• probele fosfatate cu soluția de fosfatare /MgI și soluția de fosfatare III/Mn prezintă valori negative pentru factorul Rsk, iar substratul metalic și suprafața fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn prezintă una pozitivă. Pentru proba fosfatată cu soluția de fosfatare III/Mn, profilul este foarte echilibrat, iar valoarea parametrului de asimetrie este foarte aproape de zero;

• proba martor din OB37 prezintă cea mai mică deformare maximă, iar proba fosfatată cu soluție de fosfatare III/Mn prezintă cea mai mare valoare. Proba inițială are o duritate medie de 1,595 GPa cu un modul de elasticitate de 148,46 GPa, iar probele fosfatate cu soluția de fosfatare II/Zn au o duritate de 1,165 GPa cu un modul Young de 117,98 GPa, care sunt mai mici decât probele fosfatate din soluțiile de fosfatare I/Mg și III/Mn;

• coeficientul de frecare obținut pentru probele fosfatate prezinta valori de trei ori mai mari (0,49 pentru probele fosfatate cu soluțiile de fosfatare I/Mg si III/Zn, respectiv 0,44 pentru proba fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn) față de valoarea medie obținută pe substratul metalic (0,15);

• proba fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn prezintă zone în care stratul de fosfat a rezistat stresului extern de zgâriere și nu a fost îndepărtat complet de indentor.

Analizând rezultatele obținute pentru probele din oțelul OB37 fosfatate cu soluțiile prezentate, putem aprecia că cele mai bune rezultate pentru testele efectuate s-au obținut pe probele fosfatate cu soluția de fosfatare II/Zn. Putem afirma că soluția care are 9g Zn în compoziție, 2 l, poate fi utilizată pentru a obține bare de oțel pentru utilizare în construcții civile cu proprietăți de suprafață îmbunătățite.

CAPITOLUL 5

CERCETAREA COMPORTAMENTULUI LA COROZIUNE A STRATURILOR DE FOSFAT DEPUSE PE OȚELUL OB37

5.1. Determinarea comportamentului la coroziune

Pentru măsurători s-a utilizat sistemul electrochimic OrigaFlex01A cuplat cu un calculator cu software OrigaMaster 5 pentru achiziția datelor și prelucrarea acestora. Următoarele metode electrochimice au fost utilizate pentru a analiza comportamentul la coroziune: potențial de circuit deschis (OCP), voltametrie liniară (LV), voltametrie ciclică (CV). Potențiostatele, împreună cu sistemul de operare permit evaluarea, rezistenței de polarizare, a potențialului de coroziune pe perioade mari de timp, potențialul de cuplu și teste pentru evidențierea coroziunii în puncte sau a coroziunii generalizate.

Pentru măsurători se utilizează celula cu trei electrozi și electrodul de lucru prezentați în figura de mai jos.



Figura 5.1. Celula cu trei electrozi utilizată.

Electrodul auxiliar, cu ajutorul căruia se polarizează electrodul de lucru, este din platină, iar electrodul de referință, față de care se măsoară potențialul electrodului de lucru, este un electrod de calomel saturat (ECS) care prezintă o bună stabilitate în timp.

Pentru a studia comportamentul la coroziune s-au realizat teste în două soluții de elctrolit: apă din râul Bahlui și apă din Marea Egee, atât pentru proba inițială oțel OB37 cât și probele acoperite cu cele 3 soluții de fosfatare.

5.1.1. Determinarea comportamentului la coroziune a probelor martor, nefosfatate.

În Figura 5.2. sunt prezentate diagramele de polarizare pentru OB37 obținute în soluție de electrolit apă de mare și apă din Bahlui. În ambele cazuri se observă că reacția anodică, de oxidare a Fe în acest caz reacția (5.1), este predominantă în comparație cu reacția catodică reacția (5.2). În aceste medii cu apă, coroziunea se produce în prezența oxigenului.



Figura 5.2. Curbe de polarizare a) diagrama Tafel; b) diagrama ciclică a oțelului OB37

Din diagramele ciclice obținute, Figura 5.2.(b), în cele două soluții se observă o comportare diferită a probei OB37. Diagrama în apa din Bahlui indică un proces de coroziune generală sau generalizată, pe întreaga suprafață a aliajului și fără apariția vreunui fenomen de pasivare. În acest caz, denistatea de curent se menține constantă și este mult mai mică decât în cazul apei marine. Diagrama ciclică înregistrată în cazul apei marine prezintă un caracter de coroziune în puncte, valoarea densității de curent crește foarte mult, când au loc procesele de oxidare ale metalului. La potențiale mai mari în paralel cu oxidarea metalului poate avea loc și degajarea oxigenului. Acest fenomen se poate datora prezenței mai mari a ionilor de Cl în apa marină. Ionii de clorură (Cl-) pot reacționa cu ionii de Fe printr-o reacție autocatalitică care are ca rezultat formarea coroziunii în puncte:

 $Fe+2 + 2Cl- \rightarrow FeCl2 + H2O \rightarrow Fe(OH)2 + HCl$ (5.5)

5.1.2. Comportarea la coroziune a probelor fosfatate cu soluția I/Mg

În Figura 5.3. sunt prezentate curbele de polarizare potențiodinamică pentru probele fosfatate cu soluția I. În acest caz stratul de fosfatare este îmbogățit cu ioni de Mg. Se observă de asemenea o comportare asemănătoare la polarizarea liniară a probelor în cele două soluții, cu reacția anodică predominantă. Coroziunea Mg-ului în soluție apoasă are loc în trei etape.

În cazul polarizării ciclice, Figura 5.3.(b), comportamentul este asemănător probei OB37, fenomen posibil datorat reactivității mari a statului cu Mg, ceea ce a dus la străpungerea lui, iar electrolitul ajungând la substrat.

Studii și cercetări privind realizarea și caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafața otelurilor destinate betonului armat



Figura 5.3. Curbe de polarizare a) diagrama Tafel; b) diagrama ciclică pentru soluția I/Mg

5.1.3. Comportarea la coroziune a probelor fosfatate cu soluția II/Zn

Figura 5.4. prezintă diagramele de polarizare liniară și ciclică pentru probele fosfatate cu soluția II în apa Bahlui și apă marină. În acest caz, nu se observă o diferență mare între pantele anodice și catodice, procesul de oxidare - de corodare a metalului având loc cu o viteză mult mai mică. Acest fenomen se datorează prezenței Zn în stratul fosfatat, care formează în soluție apoasă ZnO, un oxid cu efect pasivant.



Figura 5.4. Curbe de polarizare a) diagrama Tafel; b) diagrama ciclică pentru soluția II/Zn

In Figura 5.4.(b) sunt prezentate curbele de polarizare ciclică, înregistrate în ambele medii de coroziune. Diagramele sunt caracteristice pentru un aliaj care se corodează în puncte (pitting corrosion), cu o valoare a densității de curent mai mare în cazul apei maritime datorată ionilor de Cl. După un anumit potențial, potențialul de străpungere, în acest caz având valoarea de aproximativ -380mV, metalul începe să se corodeze.

5.1.4. Comportarea la coroziune a probelor fosfatate cu soluția III/Mn

Pentru probele fosfatate cu soluția III diagramele Tafel și ciclice sunt prezentate în Figura 5.5. Și în acest caz, nu se observă o diferență mare între pantele anodice și catodice, procesul de corodare a stratului având loc cu o viteză mult mai mica decât în cazul OB37. Din curbele de polarizare ciclică se observă o diferență în comportamentul la coroziune în ambele medii probele prezentând un caracter de coroziune generalizată. Diagrama indică un proces de coroziune pe întreaga suprafață. Curba de întoarcere (ramura catodică a curbei de polarizare) se suprapune exact peste ramura catodică, aceasta indicând faptul că în acest domeniu nu au loc alte procese (pasivare, transpasivare). Acest fenomen se poate datora complexității compoziției stratului fosfatat cu Ni, Fe și Mn.



Figura 5.5. Curbe de polarizare a) diagrama Tafel; b) diagrama ciclică pentru soluția III/Mn

5.1.5. Sinteza parmetrilor procesului de coroziune

În Tabelul 5.1. sunt prezentați parametrii procesului de coroziune rezultați din diagramele Tafel pentru toate probele fosfatate și pentru OB37.

Cea mai bună rezistență la coroziune a fost înregistrată la probele fosfatate cu soluția cu Zn, având cea mai mică viteză de coroziune, vcor, în ambele medii electrolitice, $0,258 \mbox{ m/an pentru apa din Bahlui respectiv}$ $3,060 \mbox{ m/an pentru apa marină. Valori mult mai mici comparativ cu$ $vitezele de coroziune ale oțelului în jur de <math>45 \mbox{ m/an}$.

Și din punct de vedere a potențialul de coroziune, E (I=0), care exprimă tendință de coroziune a aliajului imersat într-un mediu electrolitic, probele fosfatate cu soluția II/Zn prezintă comportamentul cel mai bun. Cea mai mică valoare a potențialul de coroziune înregistrată este -353mV în cazul soluția II/Zn în apa Bahlui față de -650.6 mV în cazul oțelului OB37 în același electrolit. Valorile curentului de coroziune determinat la potențialul de coroziune al aliajului utilizându-se curba de polarizare liniară reprezintă în fapt curentul de coroziune care apare la interfața metal/mediu coroziv atunci

când metalul este imersat în soluție. Acesta este invers proporțional cu valoarea rezistenței la polarizare. Cel mai mic curent de coroziune s-a înregistrat pe probele fosfatate cu soluția II/Zn. Cel mai mare curent de coroziune cu cea mai puternică reacție de oxidare este înregistrată în cazul soluției I/Mg fapt datorat reactivității mari a Mg.

Tabelul 5.1. – Paramet	rii procesului	de	coroziune	instantanee	in
funcție de electrolit.					

	Oţel	OB37	Sol. I -	MgCO ₃	Sol. I	Sol. II - Zn		Sol. III - NiFeMn	
Parametrul	Doblui	Marea	Pohlui	Marea	Pohlui	Marea	Dahlui	Marea	
	Dailiui	Egee	Dailiui	Egee	Daniui	Egee	Daillui	Egee	
E(I=0), mV	-650.6	-686.6	-451.1	-514.3	-353	-386.8	-448.0	-429.9	
$I_{co r}$ =, μA	3,937	3,762	10,393	23,221	0,028	0,187	2,6	3,059	
Rp kohm/cm2	13,25	7,78	5,52	2,64	291	154,18	20,33	18,54	
v_{cor} , $\mu m/an$	45,352	43,341	226,35	421,47	0,258	3,060	34,89	40,82	
β_a , mV/dec	129	92	365	144	180	97	67	200	
$-\beta_c, mV/dec$	737	543	363	770	102	268	244	350	

5.2. Cercetarea morfologiei și structurii straturilor fosfatate după coroziune

Pentru a evalua modificarea morfologică a suprafețelor probelor după coroziune s-a utilizat un microscop cu scanare de electroni echipat cu un detector de raze X EDAX. Pentru comparație am analizat două probe, oțelul OB37 corodat în apă marină și proba fosfatată cu soluția II în același electrolit.

5.2.1. Analiza morfologiei și structurii probelor martor după coroziune

Starea suprafeței probei OB37 la diferite puteri de amplificare a imaginii (a) - 100x, (b) - 500x și (c) - 1000x, după testul de rezistență la coroziune în apă de Marea Egee este prezentată prin microscopii SEM a Figura. 5.6.

Studii si cercetări privind realizarea si caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafata otelurilor destinate betonului armat



Figura 5.6. Microscopii SEM a OB37 la diferite puteri de amplificare a imaginii, după procesul de coroziune în apă de Marea Egee - 100x, b- 500x si c- 1000x

Se observă că materialul a suferit afecțiuni majore în urma testului de coroziune prin depunerea pe suprafața lui a compușilor de coroziune oxizi și hidroxizi de fier. Din distribuția elementelor, Figura 5.7., se observă și prezența clorului și a oxigenului de suprafața oțelului OB37.





Figura 5.7. Distribuția principalelor elemente pe suprafața OB37 după testul

de coroziune a- distribuția elementelor; b- distribuția carbonului; cdistribuția clorului; d- distribuția fierului; e- distribuția oxigenului; f-spectrul de energii

Din spectrul de energii Figura 5.7.(f) și din compoziția chimică realizată pe suprafața corodată, se observă prezenta O și a Clorului în procente mari și scăderea masei fierului în urma procesului de oxidare, Tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Compoziția chimică a suprafeței oțelului OB37 după coroziunea în soluție de electrolit Marea Egee

Element	At. No.	Mass Norm. [%]	Atom[%]
Fe	26	57.778	27.26
0	8	33.244	54.85
С	6	7.7081	16.94
Cl	17	1.2623	0.939
Total		100	100

5.2.2. Analiza morfologiei și structurii probelor fosfatate cu soluția II/Zn după coroziune

În Figura 5.8. sunt prezentate microscopiile SEM a probei fosfatate cu soluția II/Zn, care a prezentat cea mai bună rezistență ca coroziune, la diferite

puteri de amplificare a imaginii, după procesul de coroziune în apă de Marea Egee. Se observă că stratul nu a suferit deteriorări majore în urma testului de coroziune, nu se observă pe suprafață urme de coroziune sau exfolieri. Se pot observa și în cazul acesta formarea de compuși cu dimensiuni micronice pe suprafață în timpul procesului de coroziune.





Din distribuția elementelor, Figura 5.9. se observă și prezența clorului, a oxigenului și a fosforului de suprafața statului.



Studii și cercetări privind realizarea și caracterizarea unor straturi fosfatate pe suprafața otelurilor destinate betonului armat



h) Figura 5.9. Distribuția principalelor elemente pe suprafața probei fosfatate cu soluția II după testul de coroziune a- distribuția elementelor; b- distribuția carbonului; c- distribuția clorului; d- distribuția fierului; e- distribuția oxigenului; f- distribuția fosforului; g- distribuția zincului; h- spectrul de energii

, 8					
Element	At No	Procente de masă	Procente atomice	Eroare EDS [%]	
		[%]	[%]		
0	8	34.750	55.72	6.102	
Zinc	30	32.959	12.931	0.951	
Р	15	13.45	11.14	0.634	
Fe	26	11.88	5.298	0.466	
С	6	6.8875	14.712	3.188	
Cl	17	0.059	0.042	0.06	

Tabelul 5.3. Compoziția chimică a suprafeței oțelului OB37 după coroziunea în soluție de electrolit Marea Egee

Din compoziția chimică a suprafeței probei fosfatate cu soluția II, Tabelul 5.3, se observă o scădere a procentajului elementului clor, ceea ce înseamnă că proba a fost mai puțin atacată de ionii de Cl, iar compușii de coroziune pe bază de cloruri sunt în procente mai mici decât în cazul corodării oțelului OB37. Procentul ridicat de carbon poate fi atribuit erorilor detectorului EDS și nu s-au observat aglomerări de carbon, specific de exemplu carbonaților de pe suprafață, pe distribuția prezentată în figura 5.9.(b).

5.3. Concluzii

Este binecunoscut faptul că pentru structurile din beton armat, coroziunea oțelului datorată expunerii generale la oxigen și umiditate reprezintă cea mai mare amenințare la stabilitatea și rezistența în timp a cunstrucțiilor din beton armat.

În cazul de față, pentru studiul comportamentului la coroziune a oțelului OB37 s-au folosit două medii de coroziune și anume, apă dulce prelevată din râul Bahlui și apă marină prelevată din Marea Egee.

Testele pentru studiul comportamentului la coroziune s-au realizat în cele două medii de coroziune amintite, atât pentru proba martor executată din oțelul OB37, SR 438-1:2012 cât și pentru probele din același oțel fosfatate cu cele trei soluții de fosfatare prezentate în capitolul 2, Tabelul 2.5 – soluția de fosfatare I/Mg, Tabelul 2.6 – soluția de fosfatare III/Zn și Tabelul 2.7 – soluția de fosfatare III/Mn, urmărind tehnologia de fosfatare prezentată succint în Figura 2.3.

Pentru proba martor din OB37, din diagramele ciclice obținute în cele două medii de coroziune se observă o comportare diferită. Diagrama în apa dulce din Bahlui indică un proces de coroziune generalizată, pe întreaga suprafață a probei, fără apariția fenomenului de pasivare. Diagrama ciclică înregistrată în cazul apei marine prezintă un caracter de coroziune în puncte, valoarea densității de curent crește foarte mult, când au loc procesele de oxidare ale metalului. La potențiale mai mari, în paralel cu oxidarea metalului poate avea loc și degajarea oxigenului. Acest fenomen se poate datora prezenței mai mari a ionilor de Cl în apa marină.

Pentru proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare I/Mg, stratul de fosfatare este îmbogățit cu ioni de Mg. Se observă, de asemenea, o comportare asemănătoare la polarizarea liniară a probelor în cele două medii de coroziune, cu reacția anodică predominantă. În cazul polarizării ciclice, comportamentul este asemănător probei martor din OB37, fenomen posibil datorat reactivității mari a statului cu Mg, ceea ce a dus la străpungerea lui, iar electrolitul ajungând la substrat.

Pentru proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn, nu se observă o diferență mare între pantele anodice și catodice, procesul corodare a metalului având loc cu o viteză mult mai mică. Acest fenomen se datorează prezenței Zn în stratul fosfatat, care formează în cele două medii de coroziune ZnO, un oxid cu efect pasivant. Pentru curbele de polarizare ciclică, înregistrate în ambele medii de coroziune, diagramele sunt caracteristice pentru un aliaj care se corodează în puncte (pitting corrosion), cu o valoare a densității de curent mai mare în cazul apei marine datorată ionilor de Cl. După un anumit potențial, potențialul de străpungere, metalul începe să se corodeze.

Pentru proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare III/Mn, nu se observă o diferență mare între pantele anodice și catodice, procesul de corodare a stratului având loc cu o viteză mult mai mica decât în cazul probei martor din OB37. Din curbele de polarizare ciclică se observă o diferență în comportamentul la coroziune în ambele medii probele prezentând un caracter de coroziune generalizată. Acest fenomen se poate datora complexității compoziției stratului fosfatat cu Ni, Fe și Mn.

Din sinteza parametrilor procesului de coroziune rezultați din diagramele Tafel pentru toate probele fosfatate și pentru proba martor din OB37, prezentată în Tabelul 5.1, rezultă că cea mai bună rezistență la coroziune a fost înregistrată la probele fosfatate cu soluția cu Zn – soluția de fosfatare II/Zn – având cea mai mică viteză de coroziune, vcor, în ambele medii electrolitice, 0,258 μ m/an pentru apa dulce din Bahlui respectiv 3,060 μ m/an pentru apa marină din Marea Egee. Valori obținute sunt mult mai mici comparativ cu vitezele de coroziune ale oțelului în jur de 45 μ m/an.

Evaluarea modificărilor morfologice a suprafețelor probelor după coroziune s-a realizat comparativ, analizâdu-se proba martor din OB37 corodată în apă marină și proba din OB37 fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn în același electrolit.

Pentru proba martor se observă că materialul a suferit afecțiuni majore în urma testului de coroziune prin depunerea pe suprafața lui a compușilor de coroziune – oxizi și hidroxizi de fier. Din distribuția elementelor, se observă și prezența clorului și a oxigenului de suprafața oțelului OB37.

Pentru proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn, care a prezentat cea mai bună rezistență ca coroziune, se observă că stratul nu a suferit deteriorări majore în urma testului de coroziune, nu se observă pe suprafață urme de coroziune sau exfolieri. Se pot observa și în cazul acesta formarea de compuși cu dimensiuni micronice pe suprafață în timpul procesului de coroziune. Din compoziția chimică a suprafeței probei se observă o scădere a procentului elementului clor, ceea ce înseamnă că proba a fost mai puțin atacată de ionii de Cl, iar compușii de coroziune pe bază de cloruri sunt în procente mai mici decât în cazul corodării probei martor din oțelul OB37.

CAPITOLUL 6

CERCETAREA ADERENŢEI STRATURILOR DEPUSE

6.1. Determinarea caracteristicilor mecanice ale betonului

După decofrare, epruvetele au fost păstrate în apă până la vârsta de 28 de zile când au fost efectuate determinările caracteristicilor mecanice (rezistența la compresiune, rezistența la întindere prin despicare) și a celor elastice (modul de elasticitate static). Determinările s-au efectuat în conformitate cu normativele în vigoare: SR EN 12390-3:2019 (rezistența la compresiune), SR EN 12390-6:2023 (rezistența la întindere prin despicare), SR EN 12390-13:2021 (determinarea modulului de elasticitate longitudinal).

Pentru determinarea modulului de elasticitate longitudinal la compresiune (modulul lui Young) cât și pentru determinarea rezistenței la compresiune s-a utilizat o rată constantă de încărcare de 4,7 kN/s. Pentru determinarea rezistenței la întindere prin despicare, rata de încărcare a fost de 1,7 kN/s.

În cazul determinării modulului de elasticitate longitudinal, Figura 6.1, s-au efectuat 3 cicluri de încărcare-descărcare corespunzătoare valorilor forței de 18,06kN și 36,1kN. Valorile indicate de către micro-comparatorul digital (cu precizie de 0,001 mm) au fost folosite pentru determinarea valorilor deformațiilor specifice necesare calculului valorii modulului de elasticitate. Dacă valorile modulului de elasticitate longitudinal, obținute pentru fiecare din cele 3 cicluri de încărcare-descărcare, diferă între ele cu mai mult de 10%, se reia măsurătoarea.



Figura 6.1. Determinarea modulului de elasticitate longitudinal

Pentru determinarea rezistenței la compresiune, Figura 6.2, s-a utilizat următoarea relație de calcul:

$$f_c = \frac{F_{max}}{A}$$
(6.2)

unde:

 F_{max} – valoarea maximă a forței aplicate corespunzătoare cedării epruvetei cilindrice.



(a)¤



Figura 6.2. Determinarea rezistenței la compresiune: a.- epruveta înainte de încercare; b.- epruveta cedată.

În urma centralizării rezultatelor obținute, caracteristicile mecanice ale betonului utilizat, obținute la vârsta de 28 de zile, sunt prezentate în Tabelul 6.1.

Tabelul 6.1. Valorile caracteristicilor mecanice ale betonului la vârsta de 28 de zile

Modul de elasticitate	Rezistența la întindere	Rezistența	
longitudinal	din despicare	la compresiune	
[MPa]	[MPa]	[MPa]	
27495	4,92	38,03	

Prin valoarea obținută pentru rezistența la compresiune se poate concluziona că betonul îndeplinește cerința minimă de rezistență pentru clasa C20/25.

6.2. Determinarea forței maxime de tracțiune și evaluarea aderenței armătură – beton

Determinarea valorii maxime a forței de tracțiune pentru care are loc pierderea derenței dintre armătură și oțel s-a efectuat în conformitate cu

prevederile SR EN 10080:2005.

Rezultatele obținute sub forma curbelor forță de tracțiune – deplasare au fost înregistrate de sistemul de achiziție propriu al echipamentului prin intermediul programului care asigura corectitudinea și controlul parametrilor încercărilor. Suplimentar, așa cum se poate vedea și din Figura 6.1, s-a utilizat și un micro-comparator digital, cu precizie de 0,001 mm, poziționat la partea inferioară e eprruvetelor în contact cu armătura din oțel. Astfel, s-a putut identifica momentul în care apare lunecarea armăturii în beton și coroborarea observațiilor cu forma și valorile graficelor forță de tracțiune – deplasare.

6.2.1. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele martor

Pierderea aderenței dintre oțel și beton a fost confirmată și vizual, după efectuare încercărilor experimentale prin apariția unui decalaj între parte izolată a armăturii din oțel, Figura 6.1, și fața superioară a cubului din beton.



Figura 6.4. Curbele forță de tracțiune – deplasare pentru probele martor: a curbe forță de tracțiune – deplasare; b - detaliu privind intensitate maximă a forței de tracțiune.

6.2.2. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele fosfatate cu soluția I/Mg

Curbele forța de tracțiune – deplasare pentru toate cele 6 epruvete aferente cazului în care armătura a fost supusă unui proces de fosfatare cu soluția I sunt prezentate în Figura 6.5. Spre deosebire de probele martor, scăderea valorii forței de tracțiune nu mai este atât de pronunțată. În schim se menține palierul orizontal aferent smulgerii armăturii din beton.

În acest caz, valoarea maximă a forței de tracțiune pentru care se consideră ca are loc pierderea aderenței este cea corespunzătoare palierului orizontal de pe grafic. De asemenea, prin compararea graficelor prezentate în Figurile 6.4 și 6.5 se poate observa că tratarea armăturii cu soluția I a dus la o scădere semnificativă a intensității maxime a forței pentru care are loc pierderea aderenței.



Figura 6.5. Curbele forță de tracțiune – deplasare pentru probele tratate cu soluția I: a- curbe forță de tracțiune – deplasare; b- detaliu privind intensitate maximă a fortei de tracțiune.

6.2.3. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele fosfatate cu soluția II/Zn

Curbele forța de tracțiune – deplasare pentru toate cele 6 epruvete aferente cazului în care armătura a fost supusă unui proces de fosfatare cu soluția II sunt prezentate în Figura 6.6. Spre deosebire de probele martor, se observă o creștere cu 13,67% a valorii forței de tracțiune. De asemenea, reapare fenomenul de scădere bruscă a valorii forței maxime de pierdere a aderenței urmată de palierul orizontal prezentat pentru probele martor dar nu la fel de evident ca pentru acestea. Suplimentar, se poate observa o schimbare de pantă a graficului forță de tracțiune – deplasare înainte de atingerea internsității maxime a forței.

Prin compararea graficelor prezentate în Figurile 6.4 și 6.6 se poate observa că tratarea armăturii cu soluția II a dus la o creștere a intensității maxime a forței pentru care are loc pierderea aderenței. Cu toate acestea, soluția II este net superioară atât soluțiilor I și III dar și probelor martor.



Figura 6.6. Curbele forță de tracțiune – deplasare pentru probele tratate cu soluția III: a - curbe forță de tracțiune – deplasare; b- detaliu privind intensitate maximă a forței de tracțiune.

6.2.4. Determinarea forței de tracțiune maxima pentru probele fosfatate cu soluția III/Mn

Curbele forța de tracțiune – deplasare pentru 5 din cele 6 epruvete aferente cazului în care armătura a fost supusă unui proces de fosfatare cu soluția III sunt prezentate în Figura 6.7. Cea de-a 6-a epruvetă a avut un mod de cedare neconform încercărilor experimental și a fost eliminată din analiză. Spre deosebire de probele martor, se observă o scădere cu aproximativ 18% a valorii forței de tracțiune. De asemenea, reapare fenomenul de scădere bruscă a valorii forței maxime de pierdere a aderenței urmată de palierul orizontal prezentat pentru probele martor.

Prin compararea graficelor prezentate în Figurile 6.4 și 6.7 se poate observa că tratarea armăturii cu soluția III a dus la o scădere a intensității maxime a forței pentru care are loc pierderea aderenței. Cu toate acestea, soluția III este net superioară soluției I, Figura 6.5.





Centralizarea rezultatelor obținute este prezentată în Tabelul 6.2.

Tabel 6.2. Centralizarea rezultatelor experimentale (valori medii ale forței de pierdere a aderenței)

Probe	Fmax	Deviația Standard	Coeficient de variație (COV)	Mod de cedare
	[kN]	-	[%]	-
Proba martor din OB37	10,97	1,353	12,34	Lunecare
Proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare I/Mg	4,28	0,292	6,83	Lunecare
Proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn	12,47	1,245	9,98	Lunecare
Proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare III/Mn	9,26	0,567	6,12	Lunecare

6.3. Concluzii

Din centralizarea rezultatelor experimentale se poate concluzina faptul că pentru toate probele încercate s-a obținut un mod de cedare (pierderea aderenței) prin lunecarea armăturii în beton (Shunmuga Vembu P.R., 2013). Ținând cont de tipul de armătură utilizat, armătură netedă, acest mod de cedare este unul conform aștetărilor dar și a rezultatelor menționate deja în literatura de specialitate (Shunmuga Vembu P.R., 2013; Miranda M.P., 2021).

De asemenea, se poate observa o bună grupare a rezultatelor obținute, evidențiate prin valori ale coeficientului de variație de sub 15%. Acest lucru denotă rigurozitatea cu care s-au desfășurat încercările de laborator dar și repetabilitatea acestora.

Calculul valorilor tensiunilor tangențiale ce apar la interfața dintre armătură și beton s-a efectuat pe baza prevederilor SR EN 10080:2005, Anexa D dar și pe baza relațiilor analitice identificate în alte studii de specialitate.

Relația de calcul propusă în SR EN 10080:2005, Anexa D este prezentată în relația 6.4:

$$\tau_{dm} = \frac{1}{1} \times \frac{F_{max}}{D^2} \times \frac{f_{cm}}{f_c}$$
(6.4)

unde:

 τ_{dm} – tensiuna tangețială de aderență, [N/mm2];

 ℓ - lungimea de înglobare a armăturii în beton (în acest caz, latura cubului), [mm];

Fmax – valoarea maximă a forței de tracțiune pentru care are loc pierderea aderenței, [N];

D – diametrul armăturii din oțel, [mm];

 f_{cm} – valoarea rezistenței la compresiune a betonului determinată pe cale experimentală, [N/mm2];

 f_c – valoarea rezistenței la compresiune a betonului considerată ca și clasă de rezistență (în acest caz C20/25), [N/mm2].

Forma analitică de calcul a tensiunii tangențiale de aderență propusă prin SR EN 10080:2005 ține cont și de contribuția clasei de rezistența a betonului. Literatura de specialitate recunoaște importanța acestui parametru însă modul exact prin care acest lucru poate fi cuantificat nu este înca bine înțeles (Shunmuga Vembu P.R., 2013).

Astfel, s-a utilizat ca metodă alternative de evaluare a tensiunilor tangențiale care iau naștere la interfața dintre oțel și beton și care guvernează aderența dintre cele două material, relația de calcul folosită în mod frecvent de către cercetătorii în domeniu (Miranda M.P., 2021; Huang H., 2019; Bompa D.V., 2017):

$$\tau_a = \frac{1}{1} \times \frac{F_{max}}{D^2} \tag{6.5}$$

Centalizarea rezultatelor este prezentată în Tabelul 6.3.

Probo	Fmax	τ_{dm} (relatia 6.4)	$\tau_a \ (relatia \ 6.5)$
11000	[kN]	[N/mm ²]	[N/mm ²]
Proba martor din OB37	10,97	6,82	4,54
Proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare I/Mg	4,28	2,66	1,78
Proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn	12,47	7,77	5,18
Proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare III/Mn	9,26	5,70	3,80

Tabelul 6.3. Centralizarea rezultatelor privind aderenta

Se poate observa ca valorile tensiunii tangențiale de aderență sunt mai mari atunci când este utilizată ecuația 4 (SR EN 10080:2005, Anexa D) decât atunci cânt aportul rezistenței betonului este neglijată. Deși rezultatele obținute prin intermediul ecuației 5 sunt unele conservative, trebuie avut totuși în vedere faptul că acestea pot duce la o proiectare nerațională a elementelor de construcții, cu un consum de material mult peste cel necesar atingerii criteriilor de performanță din punct de vedere al siguranței.

Prin prisma rezultatelor obțiunte, se poate concluziona faptul că soluția II de tratare a suprafeței armăturii este una cu potential mare de aplicare în industria construcțiilor. De asemenea, se pot aduce îmbunătățiri soluției III pentru a crește aderența dintre armătură și beton prin modificarea parametrilor solutției de fosfatare (modificare concentrației soluției, modificarea timpului de fosfatare etc.)

CAPITOLUL 7

CONCLUZII GENERALE, CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI PERSPECTIVE DE CERCETARE

7.1. Concluzii generale

Oțelul beton OB37, SR 438-1:2012 analizat în cadrul tezei de doctorat, a fost fosfatat cu trei soluții de fosfatare pe baza de Mg, Zn și Mn, scopul principal fiind îmbunătățirea rezistenței la coroziune și creșterea sau menținerea aderenței dintre beton și armătură.

Analiza rezultatelor experimentale a dus la următoarele concluzii generale:

- în vederea îmbunătățirii rezistenței la coroziune a oțelurilor destinate armării betonului se impun o serie de cercetări privind obținerea unor straturi fosfatate. Pentru aceasta este necesară optimizarea unor soluții de fosfatare și realizarea unor straturi fosfatate printr-o tehnologie specifică;

- utilizarea straturilor fosfatate, pe de altă parte, crește porozitatea suprafeței, astfel se îmbunătățește sau menține aderența, lucru care duce la o mai bună conlucrare între beton și armătură;

- pentru a pune în evidență faptul că, fosfatarea barelor de oțelul OB37 utilizat în armături prin depunerea pe suprafața acestuia a unor straturi de fosfat noi, cu trei compoziții diferite, aduce un aport semnificativ asupra proprietăților, s-au utilizat echipamente moderne, astfel reușind să le caracterizez din punct de vedere chimic, structural, dar și mecanic;

- straturile obtinute prin metoda imersării în cele trei solutii de fosfatare, compoziția chimică a acestora, precum și a compușilor formați în urma fosfatării, s-a analizat structural stratul depus prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj, iar analiza EDX si cea a difractiei de raze X a evidentiat compozitia chimica a straturilor si a compusilor formati în urma fosfatării. Astfel, pentru fosfatarea cu solutia de fosfatare I/Mg am pus în evidență compusul Mg2(PO4)2, pentru fosfatarea cu soluția de fosfatare evidentă compusii II/ Zn am pus în Zn3(PO4)2x4H2O si Zn2Fe(PO4)2x4H2O, iar pentru fosfatarea cu solutia de fosfatare III/Mn am pus în evidentă compusii Zn3(PO4)2x4H2O, Zn2Fe(PO4)2x4H2O si (Mn,Fe)5H2(PO4)2x4H2O.

- probele fosfatate cu soluția I/Mg și soluția III/Mn prezintă valori negative pentru factorul Rsk, iar substratul metalic și suprafața fosfatată cu soluția II/Zn prezintă una pozitivă. Pentru proba fosfatată cu soluția III/Mn, profilul este foarte echilibrat, iar valoarea parametrului de asimetrie este foarte aproape de zero;

- proba inițială, proba martor din OB37, prezintă cea mai mică deformare, iar proba fosfatată cu soluție III/Mn prezintă cea mai mare valoare la deformare. Proba inițială are o duritate medie de 1,595 GPa cu un modul de elasticitate de 148,46 GPa, iar probele fosfatate cu soluția II/Zn au o duritate de 1,165 GPa cu un modul Young de 117,98 GPa, care sunt mai mici decât probele fosfatate din soluția I/Mg și III/Mn;

- coeficientul de frecare obținut pentru probele fosfatate prezinta valori de trei ori mai mari (0,49 pentru probele fosfatate cu soluții I/Mg si III/Mn, respectiv 0,44 pentru proba fosfatata cu soluție II/Zn) față de valoarea medie obținută pe substratul metalic - proba martor (0,15);

- proba fosfatată cu soluția II/Zn prezintă zone în care stratul de fosfat a rezistat tensiunii externe de zgâriere și nu a fost îndepărtat complet de indentor;

- analizând rezultatele obținute pentru probele de oțel OB37 fosfatate cu soluțiile prezentate, putem aprecia că cele mai bune rezultate pentru testele efectuate s-au obținut pe probele fosfatate cu soluția II/Zn;

- pentru studiul comportamentului la coroziune a oțelului OB37 s-au folosit două medii de coroziune și anume, apă dulce prelevată din râul Bahlui și apă marină prelevată din Marea Egee, iar pentru proba din OB37, fosfatată cu soluția de fosfatare II/Zn, care a prezentat cea mai bună rezistență ca coroziune, se observă că stratul nu a suferit deteriorări majore în urma testului de coroziune, nu se observă pe suprafață urme de coroziune sau exfolieri. Se pot observa și în cazul acesta formarea de compuși cu dimensiuni micronice pe suprafață în timpul procesului de coroziune.

- prin prisma rezultatelor obțiunte la testele privind forța maximă de tracțiune și evaluarea aderenței armătură – beton, se poate concluziona faptul că soluția II/Zn de tratare a suprafeței armăturii este una cu potential mare de aplicare în industria construcțiilor.

7.2. Contribuții personale

Principalele contribuții aduse de teza de doctorat sunt:

- realizarea unui studiu complex si actual asupra comportării otelurilor OB37, SR 438-1:2012, folosite în armăturile de beton;

- realizarea de noi soluții de fosfatare care pot fi aplicate pe oțelurile OB 37 folosite în armăturile din beton și anume: soluția de fosfatare I/Mg, soluția de fosfatare II/Zn și soluția de fosfatare III/Mn;

- proiectarea și realizarea unei tehnologii de fosfatare prin imersie care implică, în principal, curățirea chimică prin degresarea suprafeței pieselor supuse fosfatării, activarea suprafeței pieselor printr-o decapare chimică acidă, după care fosfatarea cristalină a suprafetei pieselor;

- aplicarea tehnologiei de fosfatare cu obținerea straturilor fosfatate cu soluția de fosfatare I/Mg, soluția de fosfatare II/Zn și soluția de fosfatare III/Mn;

- analiza elementală a straturilor depuse prin fosfatare cu determinarea comparativă atât a compoziției chimice a materialului de bază, cât și a compoziției straturilor depuse;

- caracterizarea structurală realizată cu scopul de a studia microstructura metalului, cât și formarea cristalelor prin fosfatare;

- caracterizarea mecanică privind determinarea coeficientului de frecare și modulului de elasticitate a straturilor de fosfat precum și cuantificarea energie absorbite în urma impactului;

- caracterizarea chimică (rezistența la coroziune) aplicată atât pentru materialul de bază, cât și pentru straturile depuse. Din sinteza parametrilor procesului de coroziune rezultați din diagramele Tafel pentru toate probele fosfatate și pentru proba martor din OB37, a rezultat că cea mai bună rezistență la coroziune a fost înregistrată la probele fosfatate cu soluția cu Zn – soluția de fosfatare II/Zn – având cea mai mică viteză de coroziune, în ambele medii electrolitice, 0,258 µm/an pentru apa dulce din Bahlui respectiv 3,060 µm/an pentru apa marină din Marea Egee. Valorile obținute sunt mult mai mici comparativ cu vitezele de coroziune ale oțelului în jur de 45 µm/an;

- cercetarea aderenței dintre beton și armătura fosfatată. În urma rezultatelor obțiunte, se poate concluziona faptul că soluția de fosfatare II/Zn de tratare a suprafeței armăturii este una cu potential mare de aplicare în industria construcțiilor.

7.3. Perspective de cercetare

Analiza rezultatelor experimentale conduc la o serie de perspective în cercetarea și aplicarea fosfatării oțelurilor beton, cum ar fi:

- fosfatarea prin imersie poate fi aplicată oțelurilor beton care intră în structurile din beton armat mici și mijlocii, dar în cazul fierului beton destinat structurilor din beton armat mari și și foarte mari este necesară o altă tehnologie de fosfatare și anume fosfatarea prin pulverizare, practic este necesară o instalație de fosfatare portabilă;

- pentru fosfatarea prin imersie a unor cantități mari de fier beton pentru structurile din beton armat mici și mijlocii se impune automatizarea instalației de fosfatare pentru o productivitate satisfăcătoare;

- cercetarea aderenței dintre beton și armătura fosfatată în cazul structurilor din beton precomprimat.

Bibliografie selectivă

Abd El Haleem S.M., Abd El Wanees S., Abd El Aal E.E., Diab A., Environmental factors affecting the corrosion behavior of reinforcing steel II. Role of some anions in the initiation and inhibition of pitting corrosion of steel in Ca(OH)2 solutions, Corros. Sci. 52 (5) (2010) 292–302, http://dx.doi.org/10.1016/ j.corsci.2010.01.021.

Almusallam, A.A. Effect of degree of corrosion on the properties of reinforcing steel bars. Constr. Build Mater. 2001, 15, 361–368.

American Standards Association, American Society of Mechanical Engineers, Society of Automotive Engineers, Surface Texture: Surface Roughness, Waviness, and Lay; American Society of Mechanical Engineers: New York, NY, USA, 2020; ISBN 978-0-7918-7325-0. OCLC 1197629204.

Amirudin A., Thierry D., Corrosion mechanisms of phosphated zinc layers on steel as substrates for automotive coatings, Progress in Organic Coatings, 28, 1996, 59-76.

Anon, Research Opportunities in Corrosion Science and Engineering, Study Report 1-176 (2011).

Anon, The Effects and Economic Impact of Corrosion, 2000, Report.

Apostolopoulos, C.; Papadakis, V. Consequences of steel corrosion on the ductility properties of reinforcement bar. Constr. Build. Mater. 2008, 22, 2316–2324.

Apostolopoulos, C.; Papadopoulos, M.; Pantelakis, S. Tensile behaviour of corroded reinforcing steel bars BSt 500s. Constr. Build. Mater. 2006, 20, 782–789.

Apostolopoulos, C.A. The influence of corrosion and cross-section diameter on the mechanical properties of B500c steel. J. Mater. Eng. Perform. 2009, 18, 190–195.

Apostolopoulos, C.A., Mechanical behavior of corroded reinforcing steel bars S500s tempcore under low cycle fatigue. Constr. Build. Mater. 2007, 21, 1447–1456. http://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.07.008.

Bennett L.H., Kruger J., Parker R.L., Passaglia E., Reimann C., Ruff A.W., Yakowitz H., Economic effects of metallic corrosion in the United States Part I, 1978, NBS Special Publication 511-1.

Bertolini L., Elsener B., Pedeferri P., Redaelli E., Polder R.B., Corrosion of Steel in Concrete: Prevention, Diagnosis, Repair, John Wiley & Sons Inc, 2013.

Bhaskaran R., Palaniswamy N., Rengaswamy N.S., Jayachandran M., A review of differing approaches used to estimate the cost of corrosion (and their relevance in the development of modern corrosion prevention and control strategies), 2005, Anti-Corrosion Methods and Materials 52, 29-41.

Bowman E., J. Varney, N. Thompson, O. Moghissi, M. Gould, J. Payer, International Measures of Prevention, 2016, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study, Houston, Texas, USA.

Burduhos Nergis D.P., Burduhos Nergis D.D., Baltatu M.S., Vizureanu P., Advanced Coatings for the Corrosion Protection of Metals, 2022, Materials Research Forum 115.

Burduhos Nergis D.P., Cimpoesu N., Vizureanu P., Baciu C., Bejinariu C., Tribological characterization of phosphate conversion coating and rubber paint coating deposited on carbon steel carabiners surfaces, 2019, Materials Today: Proceedings 19, 969-78.

Burduhos Nergis D.P., Nejneru C., Burduhos Nergis D.D., Savin C., Sandu A.V., Toma S.L. Bejinariu C., The galvanic corrosion behavior of phosphated carbon steel used at carabiners manufacturing, 2019, Revista de Chimie 70, 215-9.

Etteyeb N., Sanchez M., Dhouibi L., Alonso C., Andrade C., Triki E., Corrosion protection of steel reinforcement by a pretreatment in phosphate solutions: Assessment of passivity by electrochemical techniques, Corrosion Engineering Science and Technology 41 (2006) 336–341.

Etteyeb N., Sánchez M., Dhouibi L., Alonso M.C., Takenouti H., Triki E., Effectiveness of pretreatment method to hinder rebar corrosion in concrete, Corrosion Engineering, Science and Technology 45 (2010) 435–441.

Ezekiel, S.; Ayoola, A.; Durodola, B.; Odunlami, O.; Olawepo, A. Data on zinc phosphating of mild steel and its behaviour. CDC 2022, 38, 100838. https://doi.org/10.1016/j.cdc.2022.100838.

Fang, C.; Lundgren, K.; Chen, L.; Zhu, C. Corrosion influence on bond in reinforced concrete. Cem. Concr. Res. 2004, 34, 2159–2167.

Fayala I., Dhouibi L., Nóvoa X.R., Ben Ouezdou M., Effect of inhibitors on the corrosion of galvanized steel and on mortar properties, Cem. Concr. Compos. 35 (1) (2013) 181–189, http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2012.08.014.

Popoola L.T., Grema A.S., Latinwo G.K., Gutti B., Balogun A.S., Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation, 2013, International Journal of Industrial Chemistry 4, 1-15.

Sagües A.A., Perez Duran H.M., Powers R.G., Corrosion Performance of Epoxy-Coated Reinforcing Steel in Marine Substructure Service, 1991, Corrosion 47, 884–893, https://doi.org/10.5006/1.3585202.

Samardžija M.; Alar V.; Aljinović F.; Kapor F., Influence of phosphate layer on adhesion properties between steel surface and organic coating. Rud. Geološko Naft. Zb. 2022, 37, 11–17. https://doi.org/10.17794/rgn.2022.1.2.55.

LISTA LUCRĂRILOR ȘTIINȚIFICE PUBLICATE

Drd. Lazăr Petru

I. Lucrări publicate în reviste indexate Web of Science cu factor de impact

1. Lazar P., Cimpoesu N., Istrate B., Cazac A.M., Burduhos-Nergis D.-P., Benchea M., Berbecaru A.C., Badarau G., Vasilescu G.D., Popa M. and Bejinariu C. Microstructural and Mechanical Properties Analysis of Phosphate Layers Deposited on Steel Rebars for Civil Constructions. Coatings (Coatings), Volume 14, Issue 2, Article Number 182. DOI https://doi.org/10.3390/coatings14020182. Published FEB 2024. Indexed: 2024-03-16. Document Type Article. Language English. Accession Number WOS: 001172369600001. eISSN 2079-6412. IF 2023: 2.9, Q2.

II. Lucrări publicate în proceedings indexate Web of Science

2. Lazar, P., Bejinariu, C., Sandu, A.V., Cazac, A.M., Corbu, O., Sandu, I.G., Perju, M.C. Corrosion Evaluation of Some Phosphated Thin Layers on Reinforcing Steel. (2017) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 209 (1), art. no. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012025, eISSN 1757-899X. Conference: International Conference on Innovative Research (ICIR Euroinvent). Location: Iasi, ROMANIA. Date: MAY 25-26, 2017. Publisher: IOP PUBLISHING LTD, DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND. Document Information: Document Type: Proceedings Paper, Language: English, Accession Number: WOS: 000423732100025, ISSN: 1757-8981, IDS Number: BJ3KA.

III. Lucrări publicate în reviste/volume indexate BDI Scopus

3. Lazar, P., Bejinariu, C., Cazac, A.M., Sandu, A.V., Bernevig, M.A., Burduhos-Nergis, D.P. Phosphate coatings for the protection of steels reinforcement for concrete. (2021) Journal of Physics: Conference Series, 1960 (1), art. no. 012013. DOI: 10.1088/1742-6596/1960/1/012013. Document Type: Conference Paper. Publication Stage: Final. Access Type: Open Access. Source: Scopus.

4. Lazar P, Bejinariu C, Sandu AV, Cazac AM, Sandu IG, Chemical Deposition of Thin Layers on Reinforcing Steel. International Conference on Innovative Research, May 14th to 15th, ICIR 2015, Iasi – Romania, Key Engineering Materials Vol 660 (2015) pp 213-218, (2015) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.660.213. Document Type: Conference Paper Publication Stage: Final. Access Type: Open Access. Source: Scopus.

Scientific.net

5. Bejinariu C, Lazar P, Sandu AV, Cazac AM, Sandu IG, Corbu O, Enhancing Properties of Reinforcing Steel by Chemical Phosphatation. The ICAMET 2014, 3th International Conference Proceedings – Advanced Materials Engineering & Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam, December 4-5, 2014, Applied Mechanics and Materials Vols. 754-755 (2015) pp 310-314, (2015) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.310, ISBN: 978-3-03835-434-5.

6. Bejinariu C, Cazac AM, Abdullah MMA, Sandu AV, Lazar P, Experimental Determination of Stress and Deformation Pressure in Nanostructuring Copper by Multiaxial Forging Method. The ICAMET 2014, 3th International Conference Proceedings – Advanced Materials Engineering & Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam, December 4-5, 2014, Applied Mechanics and Materials Vols. 754-755 (2015) pp 784-788, (2015) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.784, ISBN: 978-3-03835-434-5.

Ulrich's Database

7. Lazar, P., Cazac, A.M., Perju, M.C., Bujoreanu, L.G., Bejinariu, C. Phosphate coatings suitable for steel rebars used for reinforced concrete. Buletinul Institutului Politehnic din Iași publicat de Editura POLITEHNIUM din Iași, Volumul 69 (73), Numărul 1-4, Secția Știința și Ingineria Materialelor, 2023, pp 185-193, ISSN 1453-1690.

IV. Comunicări științifice la conferințe naționale sau internaționale

8. Burduhos-Nergis, D.-P., Lazar, P., Bejinariu, C., Cimpoeşu, N.The Importance of Surface Activation in the Chemical Conversion Process. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania, Faculty of Materials Science and Engineering, 41 Prof. D. Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania. 6th International Conference of the Doctoral School. May 17 - 19, 2023, Iaşi, România.

9. Lazar, P., Cazac, A. M., Perju, M. C., Bujoreanu, L. G., Bejinariu, C. Phosphate Coatings Suitable for Steel Rebars Used for Reinforced Concrete. Gheorghe Asachi Technical University of Iasi, Romania, Faculty of Materials Science and Engineering, 41 Prof. D. Mangeron Blvd., 700050, Iasi, Romania. 6th International Conference of the Doctoral School. May 17 - 19, 2023, Iaşi, România.

10. Lazar, P., Cimpoesu, N., Istrate, B., Cazac, A. M., Burduhos-Nergis, D. P., Vizureanu, P., Bejinariu, C. Microstructural Analysis of Phosphate Layers Deposited on Steel Rebars for Construction. Gheorghe Asachi University of

Iasi. EUROINVENT ICIR 2023. International Conference on Innovative Research Iasi, 11th–12th of May 2023.

11. Lazar, P., Bejinariu, C., Sandu, A.V., Cazac, A.M., Corbu, O., Sandu, I.G., Perju, M.C. Corrosion Evaluation of Some Phosphated Thin Layers on Reinforcing Steel. (2017) IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 209 (1), art. no. 012025. DOI: 10.1088/1757-899X/209/1/012025. Conference: International Conference on Innovative Research (ICIR Euroinvent). Location: Iasi, ROMANIA. Date: MAY 25-26, 2017. Publisher: IOP PUBLISHING LTD, DIRAC HOUSE, TEMPLE BACK, BRISTOL BS1 6BE, ENGLAND. Document Information: Document Type: Proceedings Paper, Language: English, Accession Number: WOS: 000423732100025, ISSN: 1757-8981, IDS Number: BJ3KA.

12. Bejinariu, C., Lazar, P., Sandu, A.V., Cazac, A.M., Sandu, I.G., Corbu, O., Enhancing Properties of Reinforcing Steel by Chemical Phosphatation. The ICAMET 2014, 3th International Conference Proceedings – Advanced Materials Engineering & Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam, December 4-5, 2014, Applied Mechanics and Materials Vols. 754-755 (2015) pp 310-314, (2015) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.310, ISBN: 978-3-03835-434-5.

13. Bejinariu, C., Cazac, A.M., Abdullah, M.M.A., Sandu, A.V., Lazar. P., Experimental Determination of Stress and Deformation Pressure in Nanostructuring Copper by Multiaxial Forging Method. The ICAMET 2014, 3th International Conference Proceedings – Advanced Materials Engineering & Technology, Ho Chi Minh City, Vietnam, December 4-5, 2014, Applied Mechanics and Materials Vols. 754-755 (2015) pp 784-788, (2015) Trans Tech Publications, Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/AMM.754-755.784, ISBN: 978-3-03835-434-5.