ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI" DIN BACĂU
ȘCOALA DE STUDII DOCTORALE
Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro

REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT

Doctorandă
Ing. Olga CHIRCIU (căs.POPA)

Conducător de doctorat:
Prof.univ.dr.ing.habil. Valentin ZICHIL

Domeniul de doctorat: Inginerie Industrială
Bacău, 2026

ROMÂNIA
MINISTERUL EDUCAȚIEI ȘI CERCETĂRII
UNIVERSITATEA „VASILE ALECSANDRI" DIN BACĂU
ȘCOALA DE STUDII DOCTORALE
Calea Mărășești, Nr. 157, Bacău, 600115
Tel. +40-234-542411, fax +40-234-545753
www.ub.ro; e-mail:rector@ub.ro

STUDII TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND ACȚIUNEA MEDIILOR COROZIVE ASUPRA MATERIALELOR METALICE FOLOSITE ÎN INDUSTRIE

REZUMAT

Doctorandă
Ing. Olga CHIRCIU (căs.POPA)

Conducător de doctorat:
Prof.univ.dr.ing.habil. Valentin ZICHIL

Comisia de îndrumare și integritate academică:

1. **Prof.univ.dr.ing. Adrian PASCU**
2. **Conf.dr.ing.habil. Ana-Maria ROȘU**
3. **Ș.l.dr.ing. Cosmin-Constantin GRIGORAȘ**

CUPRINS

CAPITOLUL 1. ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ACŢIUNEA COROZIVĂ A AGENŢILOR MICROBIOLOGICI ASUPRA MATERIALELOR METALICE 3
CAPITOLUL 2. OBIECTIVELE ŞI ETAPELE TEZEI DE DOCTORAT 4
CAPITOLUL 3. CONTRIBUŢII TEORETICE PRIVIND PROCESUL DE BIOCOROZIUNE GENERAT DE ACŢIUNEA MICROORGANISMELOR EXISTENTE ÎN DIFERITE MEDII COROSIVE ASUPRA MATERIALELOR METALICE 5
CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EFECTUL ACŢIUNII AGENŢILOR COROZIVI MICROBIOLOGICI ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE MATERIALELOR METALICE 6
Rezultatele încercărilor experimentale pentru materialul: oţel 6
Rezultatele încercărilor experimentale pentru materialul: aliaj de Al 7
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul coroziv ambiant 7
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: salin martor 8
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: salin 7% 8
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: salin 11% 8
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul coroziv: microbiologic martor 8
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: microbiologic-fungi 9
Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: microbiologic-mucegai 9
ANALIZA EFECTELOR COROZIUNII ASUPRA DEFORMABILITĂŢII MATERIALELOR METALICE 9
Rezultatele încercărilor experimentale 9
CONCLUZII PRIVIND ANALIZA EXPERIMENTALĂ A EFECTULUI BIOCOROZIUNII ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE MATERIALELOR METALICE 10
CAPITOLUL 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EFECTUL ACŢIUNII DIFERIŢILOR AGENŢI COROZIVI ASUPRA STRATURILOR DE SUPRAFAŢĂ ALE MATERIALELOR METALICE 11
Analiza suprafeţei materialului metalic oţel 11
Analiza suprafeţei materialului metalic aliaj de Al 14
ANALIZA EFECTELOR COROZIUNII ASUPRA DISTRIBUŢIEI TENSIUNILOR REZIDUALE ÎN MATERIALELE METALICE 18

CONCLUZII PRIVIND ANALIZA EFECTELOR COROZIUNII ASUPRA STRATURILOR DE SUPRAFAŢĂ 19
Concluzii privind efectul coroziunii asupra texturii şi rugozităţii suprafeţelor ... 19
Concluzii privind efectul coroziunii asupra distribuţiei de tensiuni pe grosimea materialului metalic 20
CAPITOLUL 6. CONTRIBUŢII PRIVIND DIMINUAREA ACŢIUNII COROZIVE A AGENŢILOR MICROBIOLOGICI ASUPRA MATERIALELOR METALICE PRIN APLICAREA UNOR MODELE MATEMATICE FACTORIALE 20
Determinarea semnificaţiei coeficienţilor pentru funcţia de răspuns Y_1 22
Determinarea semnificaţiei coeficienţilor pentru funcţia de răspuns Y_2 23
Determinarea semnificaţiei coeficienţilor pentru funcţia de răspuns Y_3 25
Efectele parametrilor pentru funcţia de răspuns Y_3 26
CONCLUZII PRIVIND DIMINUAREA ACŢIUNII AGENŢILOR MICROBIOLOGICI ÎN CAZUL MATERIALELOR METALICE PRIN APLICAREA MODELULUI MATEMATIC 3^3 27
CAPITOLUL 7.CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUŢII ORIGINALE. DIRECŢII VIITOARE DE CERCETARE 28
CONCLUZII GENERALE 28
CONTRIBUŢII ORIGINALE 31
DIRECŢII VIITOARE DE CERCETARE 34
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE SELECTIVE 35

CAPITOLUL 1. ANALIZA STADIULUI ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND ACŢIUNEA COROZIVĂ A AGENŢILOR MICROBIOLOGICI ASUPRA MATERIALELOR METALICE

Coroziunea reprezintă procesul de distrugere a metalelor şi aliajelor în urma interacţiunilor chimice, electrochimice şi biochimice cu mediul de existenţă. Acest proces este nedorit în industrie întrucât provoacă pagube majore. Coroziunea poate fi clasificată după mecanismul de desfăşurare şi după aspectul distrugerii în: coroziune chimică, coroziune electrochimică, coroziune atmosferică, coroziune biologică, coroziune continuă şi coroziune locală.

Coroziunea biologică este determinată de prezenţa microorganismelor în mediul de acţiune. Mediul umed reprezintă un mediu prielnic pentru dezvoltarea microorganismelor. Microorganismele ce pot cauza coroziunea sunt: bacteriile, fungii şi algele, care, având molecula de carbon ca sursă importantă de nutrient, se pot dezvolta pe orice mediu unde aceasta există. Biofilmele acumulate pot forma biodepozitele, acestea putând ajunge până la dimensiuni de câţiva centimetri în diametru. Aceste biodepozite pot avea un mare efect asupra chimiei mediului la interfaţa metal/film sau metal/depozit de interfaţă.

Unele specii din compoziţia unui biofilm produc exopolimeri ce căptuşesc celulele şi extind suprafaţa celulelor în substrat şi în întregul fluid. Polimerul extracelular constă din polizaharide şi apă. şi poate tinde la o mai mare protecţie a mediului pentru supravieţuirea unui microorganism. Polizaharidele reprezintă o importantă sursă de carbon necesară dezvoltării microorganismelor.

Metalele reacţionează, în general, cu marea majoritate a elementelor chimice existente în atmosferă. Efectul cel mai dăunător asupra metalelor îl are oxigenul cu formarea de pelicule de oxid. Acestea au rol protector doar la o grosime de 400 – 5000 Å. În cazul ferului oxidarea atmosferică dă naştere oxizilor de fer.

Protecţia împotriva coroziunii reprezintă totalitatea măsurilor ce se iau pentru a proteja materialele tehnice de acţiunea mediilor corozive. În unele cazuri, prevenirea coroziunii poate fi realizată prin protecţia metalelor cu diferite substraturi chimice existente în mediu. Pentru protecţia împotriva coroziunii poate fi asigurată şi prin

utilizarea următoarelor soluţii de protecţie: inhibitori de coroziune, polimeri, protecţii catodice şi anodice. Metodele clasice de protecţie împotriva coroziunii sunt următoarele: cămăşuirea, electrometalizarea, smălţuirea, galvanizarea şi galvanoplastia. Toate acestea sunt benefice în funcţie de suprafaţa metalică supusă prelucrării.

CAPITOLUL 2. OBIECTIVELE ŞI ETAPELE TEZEI DE DOCTORAT

Prezenta lucrare îşi propune ca obiectiv principal analiza şi diminuarea efectelor agenţilor microbiologici corozivi asupra diferitelor materialelor metalice. Analiza efectelor agenţilor microbiologici asupra materialelor metalice va permite introducerea sau eliminarea unor operaţii principale încă din faza de proiectare a pieselor din aceste materiale metalice. Diminuarea efectelor agenţilor microbiologici va permite stabilirea unui mediu ambiental favorabil optimizării caracteristicilor mecanice prin inhibarea dezvoltării rapide a microorganismelor existente în mediu. Pentru realizarea obiectivelor propuse, teza va aborda direcţiile de studiu:

1. identificarea prin cercetări teoretice a produşilor rezultaţi în urma mecanismului de biocoroziune;
2. verificarea efectelor agenţilor corozivi microbiologici prin următoarele tehnici:
   - ✓ determinarea proprietăţilor mecanice prin testul de întindere-compresiune,
   - ✓ analiza caracteristicilor de deformabilitate prin metoda Marciniak,
   - ✓ analiza prin metoda găuririi a stărilor de tensiuni induse in materialul metalic de acţiunea corozivă a microorganismelor,
   - ✓ studiul calităţii suprafeţelor materialelor metalice, rezultată în urma acţiunii agenţilor microbiologici cu ajutorul microscopului de forţă atomică.
3. aplicarea unui program factorial tip 3^3 în vederea stabilirii unui mediu de inhibare a multiplicării microorganismelor existente în mediul ambiant şi care prezintă acţiune corozivă asupra materialelor metalice.

CAPITOLUL 3. CONTRIBUŢII TEORETICE PRIVIND PROCESUL DE BIOCOROZIUNE GENERAT DE ACŢIUNEA MICROORGANISMELOR EXISTENTE ÎN DIFERITE MEDII COROSIVE ASUPRA MATERIALELOR METALICE

Toate celulele fie cele bacteriene, fie de altă natură au nevoie de nutrienţi variaţi dintre care cei mai importanţi sunt sursele de carbon şi de energie. Plecând de la aceste elemente, celulele efectuează un ansamblu de reacţii biochimice coordonate şi regulate numite activităţi metabolice.

Reacţiile de oxido-reducere creează un flux de compuşi chimici prin celulele microorganismelor. Donorii sau acceptorii de electroni, pentru efectuarea reacţiilor de oxido-reducere, sunt prelevaţi din mediu.

Accelerarea fenomenului electrochimic de coroziune este datorată activităţii metabolice a microorganismelor realizată cu ajutorul a două efecte majore. Primul îl constituie utilizarea sulfatului ca acceptor de electroni iar cel de-al doilea efect îl reprezintă folosirea hidrogenului ca donor de electroni.

În cazul coroziunii bacteriene, responsabilitatea coroziunii localizate la oţeluri nu trebuie atribuită direct acidităţii observate, deoarece numeroase microorganisme sunt capabile de acidifierea mediului.

Aliajele de Al prezintă o rezistentă mecanică ridicată asociată cu o bună plasticitate, ele putându-se deforma plastic la rece foarte uşor şi au rezistenţă la coroziune ridicată şi o bună sudabilitate.

Rezistenţa la coroziune se realizează prin formarea compusului chimic $MnAl_6$ şi preluarea ionului de Fe în aliajul format, rezultând compusul $(MnFe)Al_6$.

Efectul bacteriilor asupra oţelurilor şi a aliajelor de Al este în funcţie de condiţiile fizico – chimice: aerobioză (medii aerate), anaerobioză strictă (medii dezaerate) sau condiţii mixte (aerate şi dezaerate).

Oxigenul penetrează foarte dificil între zona de sub depozit (care devine scăzut în oxigen, deci anod) şi zona externă depozitului. Zona externă este aerată şi devine catodul pilei electrochimice formate între cele două zone. În absenţă de oxigen, viteza de coroziune a oţelului şi a aliajului de Al este scăzută datorită mediului lichid neacid.

Mecanismele propuse în condiţii aerate şi dezaerate se aplică doar zonelor corespunzătoare biofilmului. Acestor mecanisme li se adaugă condiţiile aeraţiei diferenţiale, fapt ce va conduce la o sinergie defavorabilă pentru material la care se vor

observa degradările cele mai servere.

Efectul microorganismelor asupra comportării oţelurilor şi aliajelor de Al este legat de modificările chimice (pH şi prezenţa sulfurilor) impuse de mediul înconjurător.

Pe baza ipotezei electrochimice distrugerea metalelor în medii corosive se produce datorită faptului că în structura metalului se găsesc continuu căi libere anodice pentru dizolvarea selectivă după mecanismul electrochimic.

CAPITOLUL 4. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EFECTUL ACŢIUNII AGENŢILOR COROZIVI MICROBIOLOGICI ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE MATERIALELOR METALICE

După 30 zile în care mediile corosive au acţionat asupra epruvetelor metalice, acestea au fost scoase din medii şi supuse unor încercări mecanice, care au avut în vedere determinarea proprietăţile mecanice specifice fiecărei epruvete după acţiunea mediilor corosive.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru materialul oţel

Proprietăţile mecanice ale materialelor metalice determinate prin încercări experimentale pentru diferite medii corosive sunt prezentate în tabelul 1.

Tabelul 1.Proprietăţile mecanice ale materialului oţel

Material metalic	*Mediul corosiv*		*Modulul lui Young,[MPa]*	*Limita de curgere,[MPa]*	*Alungirea totală,%*	*Coeficientul de anizotropie, r*	*Coeficientul de ecruisare, n*
Oţel	*Ambiant*		*203275*	*354,555*	*22,7*	*1,86135*	*0,1713*
	Salin	*Martor*	*942850*	*343,72*	*16*	*1,70558*	*0,2019*
		7%	*101466,5*	*343,775*	*16*	*1,58601*	*0,1538*
		11%	*99112*	*345,32*	*21*	*1,65319*	*0,1601*
	Microbiologic	*Martor*	*94841*	*349,59*	*14*	*1,18605*	*0,1673*
		Fungi	*101165*	*329,485*	*12*	*1,45378*	*0,1739*
		Mucegai	*107510*	*342,64*	*12*	*1,69717*	*0,1697*

Proba oţel martor reprezintă epruveta asupra căreia au acţionat microorganismele existente pe epruvetă şi anume: bacterii, fungi filamentoşi şi mucegaiuri. Din analiza diagramelor tensiuni-deformaţii pentru mediul microbiologic se observă niveluri uşor diferite ale curbelor comparativ cu cea rezultată pentru mediul

ambiant, dar acţiunea microorganismelor a determinat un domeniu de curgere mai îngust şi o rupere mai rapidă a epruvetelor.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru materialul: aliaj de Al

Proprietăţile mecanice obţinute în urma supunerii materialului metalic - aliaj de aluminiu acţiunii mediilor corosive sunt prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Proprietăţile mecanice ale materialului aliaj de Al

Material metalic	*Mediul corosiv*		*Modulul lui Young,[MPa]*	*Limita de curgere,[MPa]*	*Alungirea totală,%*	*Coeficientul de anizotropie,r*	*Coeficientul de ecruisare,n*
Aliaj de Al	*Ambiant*		*72624,5*	*292,7*	*17,95*	*3,8016*	*0,18860679*
	Salin	*Martor*	*75594*	*290,87*	*21,05*	*2,8783*	*0,20353545*
		7%	*52646*	*294,74*	*10,172*	*4,2005*	*0,23156841*
		11%	*45784*	*290,84*	*9,767*	*2,6702*	*0,22568784*
	Microbiologic	*Martor*	*47138*	*298,14*	*12*	*4,0589*	*0,23790962*
		Fungi	*45969*	*295,48*	*11,775*	*3,9799*	*0,24160467*
		Mucegai	*45336*	*295,31*	*11,815*	*5,4799*	*0,23629911*

Din analiză se observă un nivel mult mai ridicat al curbelor tensiuni-deformaţii în cazul epruvetei supuse acţiunii mediului salin – martor decât în cazul mediului ambiant, o îngustare a domeniului de curgere şi o rupere mai rapidă în cazul acţiunii mediilor saline de 7% şi 11%.

Acţiunea mediului microbiologic asupra materialului metalic din aliaj de Al diminuează rezistenţa la coroziune şi implicit caracteristicile de rezistenţă ale materialului. Modificarea proprietăţilor mecanice ale materialului se produce datorită apariţiei produşilor de coroziune rezultaţi în urma acţiunii diferitelor microorganisme dezvoltate pe suprafaţa epruvetei.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul coroziv ambiant

Curba tensiuni deformaţii pentru aliajul de aluminiu înregistrează un nivel mai scăzut comparativ cu curbele rezultate pentru oţeluri. Diferenţele de nivel dintre curbele tensiuni deformaţii pentru oţeluri se datorează diferenţelor dintre compoziţiile chimice ale acestora. De exemplu, metalele din subgrupele secundare, acolo unde este situat şi Fe, se pasivează, fapt care explică creşterea rezistenţei lor la coroziune şi diferenţa dintre caracteristicile mecanice ale acestora.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: salin martor

Curba tensiuni deformaţii pentru aliajul de aluminiu înregistrează un nivel mai scăzut comparativ cu curbele rezultate pentru oţeluri. Astfel, apa distilată conferă materialelor metalice din aliaj de Al şi oţel o rezistenţă ridicată la coroziune rezistenţă ce se datorează conţinutului ridicat de magneziu şi carbon din compoziţia acestor aliaje. Domeniile de curgere mai înguste ale curbelor materialelor metalice din aliaj de Al şi oţel arată o plasticitate redusă a acestora, ruperea producându-se mai repede.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: salin 7%

Din analiză se observă că mediul salin 7% induce aliajului de Al şi oţelului, ce conţin elemente care formează compuşi insolubili, domeniul de curgere este mai îngust iar ruperea se produce mai rapid. Această comportare este influenţată de prezenţa ionilor de Na^+ şi Cl^- ce formează reţele cu ionii metalici de la suprafaţa materialelor din oţel şi din aliaj de Al, iar formarea oxizilor metalici va conduce la îngustarea zonei de curgere a materialelor.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: salin 11%

În mediul corosiv salin 11%, ca şi în cazul mediului salin 7%, pentru materialele - aliaj de Al şi oţel sunt materiale ce prezintă un nivel mai ridicat al curbelor tensiuni – deformaţii, un domeniu de curgere mai îngust şi o rupere mai rapidă.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul coroziv: microbiologic martor

În mediul microbiologic-martor sunt prezente mai multe specii de microorganisme care acţionează asupra materialelor metalice influenţând comportarea lor la solicitări mecanice. Astfel, curbele de variaţie în cazul oţelului şi aliajului de Al indică o un domeniu de curgere mai scăzut şi o rupere mai rapidă decât în cazul celorlalte materiale, caracteristici care sunt influenţate de dezvoltarea microorganismelor pe suprafaţa materialului care îşi procură energia necesară metabolismului din oxidarea metalului de la suprafaţă. În cazul acestor probe, microorganismele intervin asupra suprafeţei materialelor în două moduri: direct, prin dezvoltarea unui echilibru de oxido-reducere sau a unui sistem electrochimic, sau indirect, prin formarea unor noduli sau precipitate de hidroxid feric.

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: microbiologic-fungi

Nivelele şi alura curbelor materialelor oţel şi aliaj de Al rezultă domenii de curgere mai înguste şi o rupere mai rapida a acestora datorită acţiunii pronunţate a mediului corosiv, care se explică prin faptul că, din metabolismul ciupercilor microscopice, rezultă o serie de acizi organici, ce solubilizează metalele şi produc scăderea rezistenţei acestora la solicitările mecanice. Acţiunea corozivă a ciupercilor asupra metalelor este mai accentuată în zonele cu temperaturi ridicate şi umede. Acţiunea ciupercilor microscopice asupra acestor materiale se explică prin modul lor de nutriţie heterotrof, prin proprietăţile lor enzimatice şi prin formarea de acizi organici (galic, citric, oxalic, etc.).

Rezultatele încercărilor experimentale pentru mediul corosiv: microbiologic-mucegai

Pentru materialele oţel şi aliaj de Al rezultă domenii de curgere mai înguste şi o rupere rapidă a materialelor, caracteristici ce sunt influenţate de prezenţa mucegaiurilor ce se pot ataşa mult mai repede de oţel şi aluminiu diminuându-le rezistenţa la coroziune.

ANALIZA EFECTELOR COROZIUNII ASUPRA DEFORMABILITĂŢII MATERIALELOR METALICE

Pentru aceasta s-au utilizat probe circulare din materiale omogene (oțelul) care în prealabil au fost supuse sau nu acţiunii corozive a mediului coroziv cu microorganisme. Probele utilizate au avut dimensiunile prezentate în tabelul 3.

Tabel 3 Caracteristici dimensionale ale probelor pentru testul Marciniak

Nr. probă	*1*	*2*	*3*	*4*	*5*
Lăţime (A) [mm]	*50*	*90*	*110*	*140*	*200*
Rază (R) [mm]	*110*	*95*	*80*	*65*	*0*

Rezultatele încercărilor experimentale

Trasarea curbelor limita de deformare s-a realizat cu softul 7D, care prezintă poziţia exactă a deformaţiilor logaritmice minime şi maxime.

Din analiza curbelor limită de deformare pentru oţelul se pot observa următoarele aspecte:

- curbele limită de deformare prezintă nivele diferite pentru oţelul corodat şi pentru oţelul necorodat;
- nivelul curbei oţel necorodat este mai ridicat, indicând astfel posibilitatea realizării unui grad de deformabilitate mai ridicat al materialului metalic în timpul deformării plastice;
- nivelul curbei oţel corodat este mai scăzut, deformabilitatea fiind influenţată de apariţia produşilor de metabolizare a microorganismelor ce au influenţă negativă asupra calităţii materialului metalic şi a rezistenţei acestuia la deformare.

Din analiza curbelor obţinute pentru oţel, nivelul curbelor indică însă o mai bună deformabilitate şi o rezistenţă la coroziune a acestui oţel provocată de produşii rezultaţi în mecanismul biocoroziunii.

CONCLUZII PRIVIND ANALIZA EXPERIMENTALĂ A EFECTULUI BIOCOROZIUNII ASUPRA CARACTERISTICILOR MECANICE ALE MATERIALELOR METALICE

În mediul salin-martor, apa distilată neavând o acţiune corozivă pronunţată nu va contribui esenţial la modificarea caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice. În schimb mediile saline de 7% sau 11% vor induce materialelor oţel şi materialelor aliaj de Al o plasticitate mai scăzută. Comportarea materialelor în mediul salin este determinată de prezenţa ionilor de Na^+ şi Cl^- ce pot forma mai uşor sau mai greu reţele cu ionii metalici de la suprafaţa materialelor sau de fenomenul depunerii sau nu de calcar şi carbonaţi ce izolează metalul de apă şi încetineşte astfel coroziunea.

În mediul microbiologic, fiind prezente mai multe specii de microorganisme, acestea acţionează asupra materialelor metalice influenţând comportarea lor la solicitările mecanice. Dezvoltarea microorganismelor care îşi procură energia necesară metabolismului din oxidarea metalului de la suprafaţă este mai pronunţată pentru materialele oţel şi aliaj de Al şi în plus, prin faptul că din metabolismul ciupercilor microscopice rezultă o serie de acizi organici, va avea loc o solubilizare a acestor metale; din aceste motive, rezistenţa la coroziune a acestor materiale va fi mai mică şi implicit va avea loc scăderea plasticităţii lor. Compoziţia chimică a materialelor influenţează caracteristicile de deformabilitate ale materialelor metalice. Astfel, oţelul

prezintă prin compoziţia sa chimică, adică printr-un conţinut ridicat de Mn şi C, capacităţi de deformabilitate mai reduse.

Puritatea influenţează pozitiv deformabilitatea materialului prin asigurarea unei deformări omogene, în timp ce impurităţile favorizează generarea fisurilor la interfaţa acestora cu matricea metalică. Atacul agenţilor microbiologici asupra calităţii materialelor metalice (cazul materialelor corodate oţel corodat) şi implicit scăderea capacităţii de deformare a acestora, evidenţiată prin nivelul scăzut al curbelor limită de deformare, se explică prin faptul că din metabolismul fungilor şi al mucegaiurilor dezvoltate rezultă o serie de acizi organici (cei mai des întâlniţi: acidul tartric, citric şi oxalic) care solubilizează metalele şi produc pe ele celule microbiene de concentrare diferenţiată ce afectează structura acestora.

CAPITOLUL 5. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND EFECTUL ACŢIUNII DIFERIŢILOR AGENŢI COROZIVI ASUPRA STRATURILOR DE SUPRAFAŢĂ ALE MATERIALELOR METALICE

Analiza suprafeţei materialului metalic oţel

Proiecţia 3D a materialului oţel 1 în mediul ambiant este prezentată în figura 1. iar cea comparativă cu mediul salin 7% este prezentată în figura 2. Proiecţiile reprezintă o suprafaţă de scanare de 100 μm^2 pe care se poate observa o corodare pe o adâncime a materialului de 1,9 µm, cauzată de prezenţa NaCl în mediu.

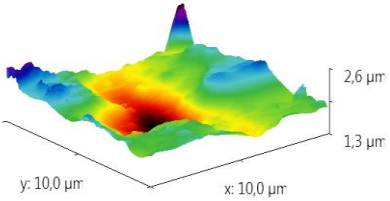


Figura 1. Proiecţia 3D a materialului metalic oţel sub acţiunea condiţiilor ambiante

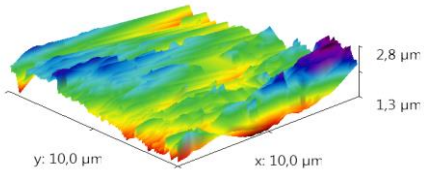


Figura 2. Proiecţia 3D a materialului metalic oţel sub acţiunea mediului salin 7%

În figura 3. este prezentată textura şi rugozitatea materialului sub acţiunea mediului ambiant, iar în figura 4. această textură este prezentată comparativ cu rugozitatea materialului sub acţiunea mediului salin 7%.

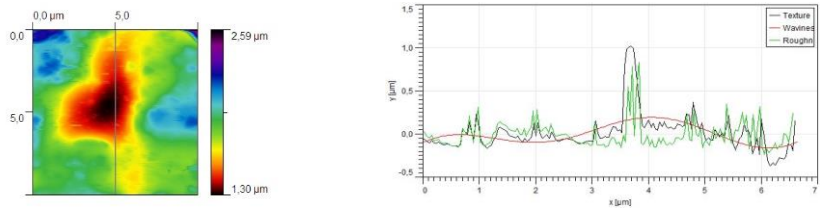


Figura 3. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic oţel sub acţiunea mediului ambiant

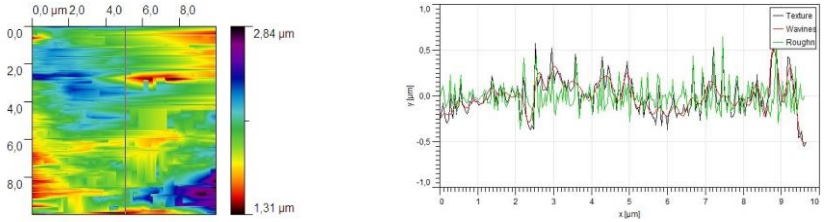


Figura 4. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic oţel sub acţiunea mediului salin 7%

Din analiza celor două texturi se observă o rugozitate mai deasă şi mai măruntă în cazul acţiunii mediului salin 7%, decât în cazul mediului ambiant.

În figura 5 este prezentată proiecţia 3D a materialului metalic din oţel sub acţiunea mediului salin 11%, comparativ cu mediul ambiant. Din proiecţiile 3D se observă profunzimea acţiunii mediului corosiv, aceasta fiind de 1,2 µm.

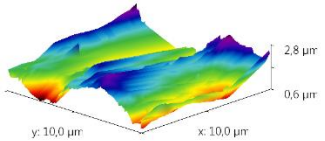


Figura 5. Proiecţia 3D a materialului metalic oţel sub acţiunea mediului salin 11%

Textura şi rugozitatea materialului după acţiunea mediului salin 11% este prezentată în figura 6. Din analiza texturii se observă denivelări de ordin mai mare decât în cazul acţiunii mediului salin 7%, însă mult mai reduse ca număr datorită depunerii de calcar din soluţia de NaCl mult mai concentrată.

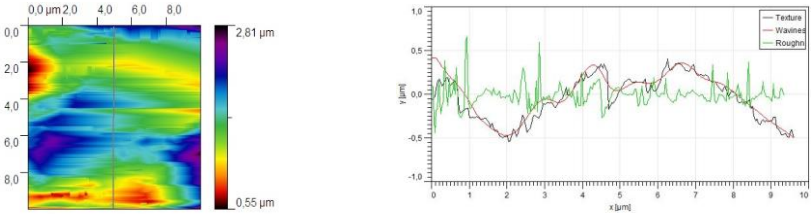


Figura 6. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic oţel sub acţiunea mediului salin 11%

Proiecţiile 3D în mediul microbiologic martor şi mediul microbiologic – fungi sunt prezente în figura 7 şi 8.

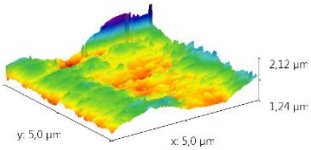


Figura 7. Proiecţia 3D a materialului metalic oţel sub acţiunea mediului microbiologic – martor

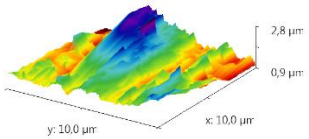


Figura 8. Proiecţia 3D a materialului metalic oţel sub acţiunea mediului microbiologic – fungi

Din analiza proiecţiilor se observă că acţiunea mediului microbiologic – fungi este similară cu acţiunea mediului salin 7%, fiind prezente asperităţi dese şi reduse ca ordin de mărime.

În figurile 9 şi 10. sunt prezentate texturile şi rugozităţile suprafeţelor materialului sub acţiunea celor două medii microbiologice. Proiecţia 3D în mediul microbiologic – mucegai este prezentată în figura 11.

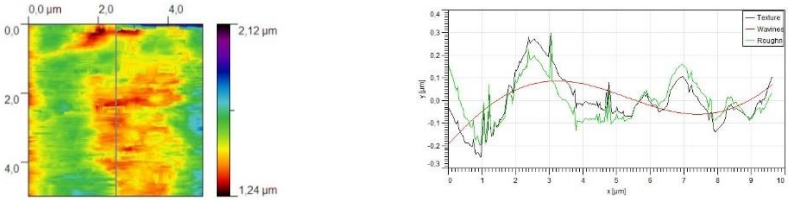
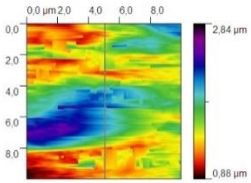


Figura 9. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic oţel sub acţiunea mediului microbiologic – martor



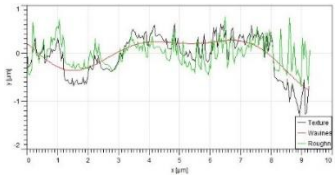


Figura 10. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic oţel sub acţiunea mediului microbiologic – fungi

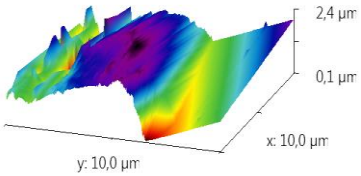
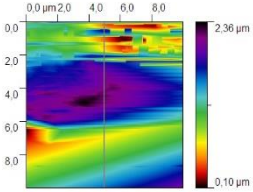


Figura 11. Proiecţia 3D a materialului metalic oţel sub acţiunea mediului microbiologic – mucegai

Din analiza proiecţiilor se observă că acţiunea mucegaiului asupra materialului metalic se manifestă prin formarea unor asperităţi rare, însă profunde.

În figura 12 este prezentată topografia suprafeţei materialului sub acţiunea mediului microbiologic – mucegai.



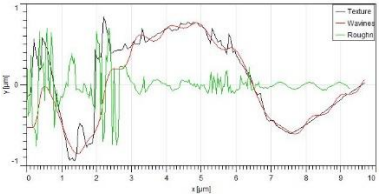


Figura 12. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic oţel sub acţiunea mediului microbiologic – mucegai

Analiza suprafeţei materialului metalic aliaj de Al

Proiecţia 3D a suprafeţei materialului aliaj de Al în mediul ambiant este prezentată în figura 13. În figura 14. este prezentată proiecţia 3D în mediul salin 7%, care comparativ cu mediul ambiant prezintă pe o suprafaţă scanată de 10 µm o corodare în adâncimea materialului de 1,9 µm.

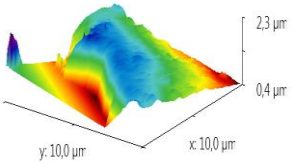


Figura 13. Proiecţia 3D a materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea condiţiilor ambiante

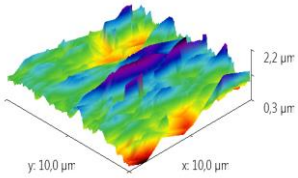


Figura 14. Proiecţia 3D a materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului salin 7%

Imaginile achiziţionate şi textura suprafeţei, sub acţiunea celor două medii corosive ambiant şi salin 7%, sunt prezentate în figurile 15 şi 16.

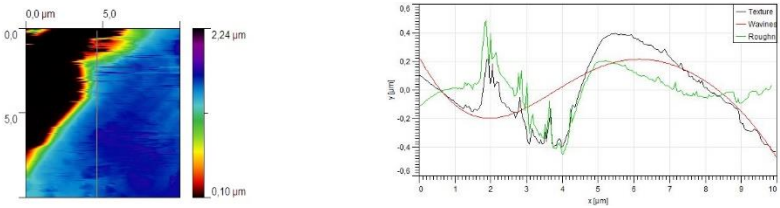


Figura 15. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea condiţiilor ambiante

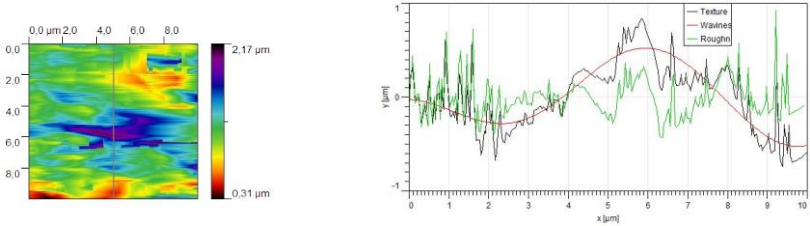


Figura 16. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului salin 7%

Comparativ cu mediul ambiant nu există nici o diferenţă privind coroziunea în profunzime, aceasta realizându-se mai mult la interfaţa materialului. Astfel, concentraţia de 7% nu influenţează foarte mult corodarea materialului pentru o perioadă de 30 zile.

Proiecţia în mediul salin 11% comparativ cu mediul ambiant este prezentată în figura 17. Din analiza proiecţiei pe o suprafaţă scanată de 100 µm se poate observa o corodare în adâncimea materialului de 2,4 µm.

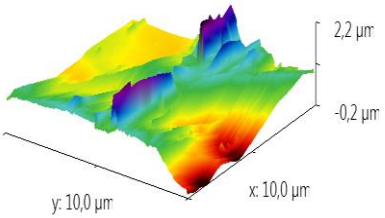


Figura 17. Proiecţia 3D a materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului salin 11%

Imaginea achiziţionată şi textura suprafeţei sub acţiunea mediului coroziv salin 11% sunt prezentate în figura 18. În acest caz, se observă o corodare în profunzime, la suprafaţă existând însă o cantitate mai mică de NaCl ce se depune în vederea acţiunii asupra materialului din aliaj de Al.

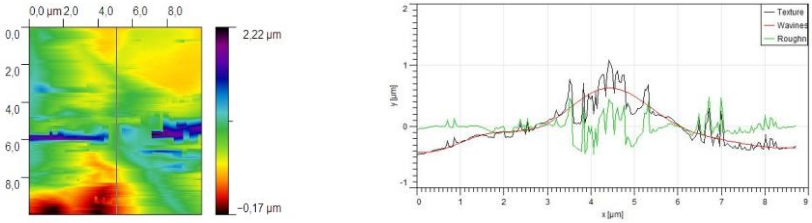


Figura 18. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului salin 11%

Analiza texturii suprafeţei materialelor metalice din aliaj de Al sub acţiunea mediului salin 11 %, evidenţiază schimbarea suprafeţei netede într-o suprafaţă cu asperităţi.

Proiecţia 3D în mediul microbiologic martor este prezentată în figura 19 iar proiecţia 3D în mediul microbiologic fungi este prezentată în figura 20. În cazul mediului microbiologic martor, unde au acţionat microorganisme ce s-au dezvoltat pe mediul nutritiv se observă o suprafaţă netedă. În cazul fungilor, aceştia au acţionat asupra materialului prin inducerea unor asperităţi până la 0,64 µm în interiorul materialului.

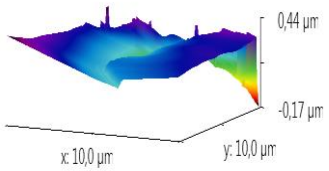


Figura 19. Proiecţia 3D a materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic martor

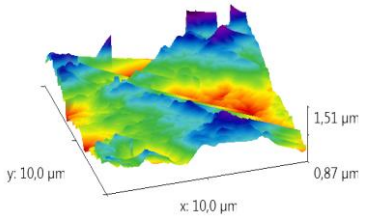


Figura 20. Proiecţia 3D a materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic – fungi

În figura 21 este prezentată imaginea achiziţionată şi textura materialului din aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic martor, iar în figura 22. este prezentată imaginea achiziţionată şi textura materialului sub acţiunea mediului microbiologic. Textura materialului este influenţată de acţiunea fungilor sau mucegaiurilor, existând totuşi o rezistenţă şi o rigiditate a materialului în timpul acestei acţiuni.

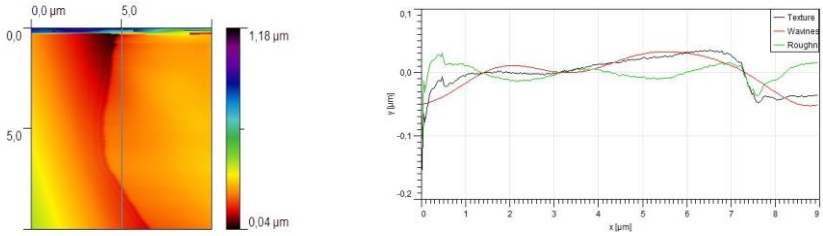


Figura 21. Imaginea şi topografia materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic martor

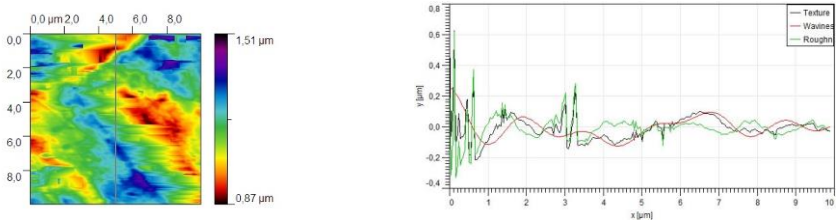


Figura 22. Imaginea achiziţionată şi topografia materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic - fungi

În figura 23 este prezentată proiecţia 3D a mediului microbiologic mucegai. Comparativ cu acţiunea mediului ambiant, între cele două proiecţii se observă o diferenţă semnificativă, în cazul acţiunii mediului microbiologic – mucegai fiind prezente asperităţi dese de dimensiuni reduse.

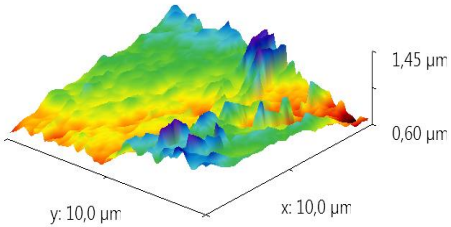


Figura 23. Proiecţia 3D a materialului metalic aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic – mucegai

În figura 24 sunt prezentate imaginea şi textura suprafeţei materialului sub acţiunea mediului mucegai fungi. Din analiza imaginilor se observă o acţiune corozivă a acestui mediu asupra materialului, pe o adâncime de 0,85 µm în interiorul acestuia.

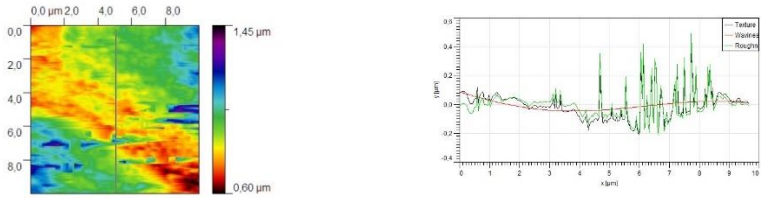


Figura 24. Imaginea achiziţionată şi textura materialului metalic din aliaj de Al sub acţiunea mediului microbiologic –mucegai

ANALIZA EFECTELOR COROZIUNII ASUPRA DISTRIBUŢIEI TENSIUNILOR REZIDUALE ÎN MATERIALELE METALICE

Analiza curbelor în cazul oţelului, corodat şi necorodat, prezintă o mică diferenţă în ceea ce priveşte nivelul curbelor şi localizarea valorilor tensiunilor rezultate pe grosimea materialului. În cazul probelor supuse coroziunii se observă o uşoară creştere a adâncimii la care tensiunile au valori mai ridicate, motiv pentru care se poate

considera că stratul corodat afectează distribuţia şi valorile tensiunilor reziduale. De asemenea, luând în considerare grosimea materialului, se observă o diferenţă între distribuţiile tensiunilor în zonele apropiate de cele două feţe ale materialului metalic.

În cazul materialului aliaj de Al, corodat sau necorodat se observă o diferenţă destul de mare a valorilor tensiunilor reziduale între cele două materiale, respectiv valori mai mici ale tensiunilor în cazul probei necorodate şi tensiuni mai mari în cazul probei corodate. Prin urmare, compoziţia chimică a materialului aliaj de Al favorizează dezvoltarea microorganismelor conferind materialului corodat un risc de rupere prematur, comparativ cu materialul necorodat. De asemenea, în cazul probelor supuse coroziunii se observă o o diferenţă între distribuţiile tensiunilor în zonele apropiate de cele două feţe ale materialului şi o creştere a adâncimii la care tensiunile au valori mai ridicate, motiv pentru care se poate considera că şi în acest caz, ca şi în cel al oţelului, stratul corodat afectează distribuţia şi valorile tensiunilor reziduale.

CONCLUZII PRIVIND ANALIZA EFECTELOR COROZIUNII ASUPRA STRATURILOR DE SUPRAFAŢĂ

Concluzii privind efectul coroziunii asupra texturii şi rugozităţii suprafeţelor

În cazul probelor materialului metalic oţel , mediul salin influenţează proba, proporţional cu gradul de salinitate. Astfel, mediul salin 7% conferă o rugozitate deasă şi fină suprafeţei probei iar mediul salin de 11% conferă probei asperităţi de ordin mult mai mare decât mediul salin 7%, dar mai reduse ca număr.

În cazul probelor materialului metalic aliaj de Al, mediul salin are o influenţă asupra suprafeţei probei, transformând-o dintr-o suprafaţă relativ netedă, fără asperităţi, într-o suprafaţă aspră; conform imaginilor 3D gradul de salinitate nu influenţează gradul de asperitate a suprafeţei. Din punct de vedere al mediului microbiologic, doar mediul microbiologic mucegai are un efect asupra probei, modificându-i suprafaţa cu asperităţi dese de dimensiuni reduse.

Concluzii privind efectul coroziunii asupra distribuţiei de tensiuni pe grosimea materialului metalic

Materiale metalice alese pentru analiză prezintă diferenţe semnificative între nivelele curbelor de variaţie şi valorile tensiunilor reziduale în cazul probelor afectate de coroziune şi a celor ce nu au fost supuse acţiunii corozive a microorganismelor. În cazul ambelor materiale, datorită efectelor acţiunii agenţilor microbiologici, în material se induc tensiuni cu valori mai mari comparativ cu materialul necorodat.

În intervalul de 30 de zile la care probele au fost supuse acţiunii agenţilor corosivi, agenţii microbiologici au acţionat nu numai la suprafaţă ci şi în profunzimea materialelor, determinând modificarea stării de tensiuni reziduale pe grosimea materialului şi putând cauza apariţia şi propagarea rapidă a fisurilor, mai ales pentru faptul că tensiunile generate sunt numai tensiuni de întindere.

Între distribuţiile tensiunilor în zonele apropiate de cele două feţe ale materialului există diferenţe care ar putea influenţa într-o mare măsură modificarea formei şi dimensiunilor pieselor din materiale metalice, prin fenomenul de revenire elastică.

CAPITOLUL 6. CONTRIBUŢII PRIVIND DIMINUAREA ACŢIUNII COROZIVE A AGENŢILOR MICROBIOLOGICI ASUPRA MATERIALELOR METALICE PRIN APLICAREA UNOR MODELE MATEMATICE FACTORIALE

Pentru realizarea acestui studiu a fost proiectat un experiment factorial de tip 3^3, ceea ce a presupus efectuarea a 27 de teste experimentale. Materialele metalice utilizate au fost aceleași ca în studiile anterioare, fiind expuse acțiunii microorganismelor. Acestea s-au dezvoltat pe un mediu solid Malț-Agar cu pH variabil, în condițiile modificării controlate a temperaturii și duratei de dezvoltare.

În urma calculelor efectuate, bazate pe folosirea metodei derivatelor, s-au stabilit valorile optime ale parametrilor care conduc la obţinerea caracteristicilor mecanice favorabile pentru oţelurile studiate. Această etapă a fost influenţată de următoarele trei variabile: pH (x_1); temperatura de dezvoltare a microorganismelor (x_2); timpul de acţiune a microorganismelor (x_3). Au fost luate în considerare câte trei nivele de variaţie prezentate în tabelul 4.

Tabelul 4. Parametrii consideraţi şi domeniul lor de variaţie

Parametru	*Variabila redusă*	*Valori de bază (0)*	*Valori minime (-1)*	*Valori maxime (+1)*	*Pasul*
pH	X_1	*7*	*5*	*9*	*2*
Temperatura	X_2	*30*	*20*	*40*	*10*
Timp	X_3	*480*	*240*	*720*	*240*

Funcţiile de răspuns urmărite au fost: limita de curgere, alungirea totală şi coeficientul de anizotropie al tabelelor metalice studiate. În tabelul 5 sunt prezentate valorile limitei de curgere, alungirii totale şi coeficientului de anizotropie în funcţie de variaţia parametrilor, între paranteze fiind notate valorile reduse ale variabilelor.

Tabelul 5. Valorile variabilelor şi funcţiilor de răspuns

Nr. crt.	*pH*	*Temperatura,°C*	*Timp, h*	*Limita de curgere [MPa]*	*Alungire totală [%]*	*Coeficientul de anizotropie*
	x_1	x_2	x_3	Y_1	Y_2	Y_3
1	*(-1) 5*	*(-1)20*	*(-1)240*	*288,78*	*22,7*	*1,861*
2			*(0)480*	*270,95*	*21*	*1,705*
3			*(+1)720*	*269,45*	*18*	*1,585*
4		*(0)30*	*(-1)240*	*302,58*	*24*	*1,653*
5			*(0)480*	*289,55*	*21,05*	*1,186*
6			*(+1)720*	*302,15*	*25*	*2,453*
7		*(+1)40*	*(-1)240*	*345,78*	*37*	*1,697*
8			*(0)480*	*334,15*	*35*	*2,584*
9			*(+1)720*	*330,99*	*28,5*	*1,987*
10	*(0) 7*	*(-1)20*	*(-1)240*	*344,68*	*43*	*2,107*
11			*(0)480*	*299,99*	*28*	*2,265*
12			*(+1)720*	*288,23*	*27*	*2,638*
13		*(0)30*	*(-1)240*	*297,10*	*17,9*	*2,076*
14			*(0)480*	*280,15*	*16*	*3,802*
15			*(+1)720*	*269,25*	*13*	*2,878*
16		*(+1)40*	*(-1)240*	*270,25*	*11,78*	*4,201*
17			*(0)480*	*295,15*	*41*	*2,671*
18			*(+1)720*	*334,55*	*45*	*4,059*
19	*(+1) 9*	*(-1)20*	*(-1)240*	*298,68*	*47*	*3,979*
20			*(0)480*	*290,55*	*14*	*5,479*
21			*(+1)720*	*270,95*	*12*	*4,413*
22		*(0)30*	*(-1)240*	*334,15*	*20*	*2,611*
23			*(0)480*	*295,99*	*12*	*2,455*
24			*(+1)720*	*299,16*	*11,8*	*1,987*
25		*(+1)40*	*(-1)240*	*269,25*	*25*	*1,894*
26			*(0)480*	*269,58*	*10,17*	*2,107*
27			*(+1)720*	*252,15*	*9,7*	*3,276*

Pentru calculul semnificaţiei, au fost efectuate trei teste în punctul central al domeniului (0,0,0), ale căror rezultate sunt prezentate în tabelul 6.

Tabelul 6. Valorile în punctul central al domeniului

y_k^0	y_1^0	y_2^0	y_3^0
Limita de curgere [MPa]	*250*	*290*	*350*
Alungire totală [%]	*25*	*10*	*35*
Coeficientul de anizotropie	*3,571*	*2,071*	*3,957*

Determinarea semnificaţiei coeficienţilor pentru funcţia de răspuns Y_1

Valorile testului t-student pentru fiecare coeficient sunt prezentate în tabelul 7.

Tabelul 7. Valorile testului t-student

t_j	t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{123}
Valoare calculată	*30,352*	*0,883*	*0,456*	*0,771*	*2,159*	*0,389*	*1,169*	*0,252*	*0,092*	*0,665*	*0,079*

Graficele acestor modele matematice, realizate cu ajutorul programului MATLAB, sunt reprezentate în figurile 25, 26 şi 27.

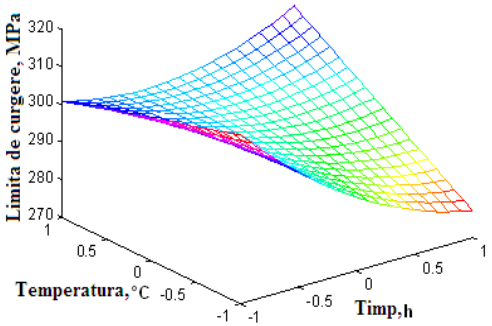


Figura 25. Influenţa parametrilor asupra limitei de curgere când pH-ul este menţinut în domeniul centrat

$$Y_1 = 294.003 + 4.422 \cdot x_2 - 7.465 \cdot x_3 + 11.327 \cdot x_2 \cdot x_3 + 6.445 \cdot x_3^2$$

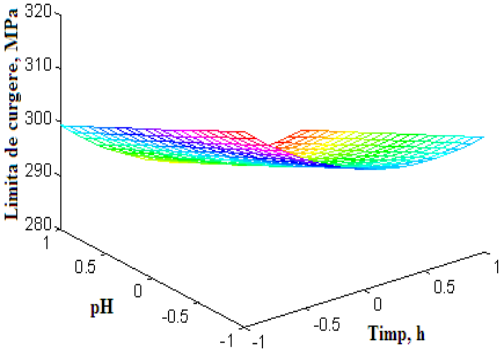


Figura 26. Influenţa parametrilor asupra limitei de curgere când temperatura este menţinut în domeniul centrat, $Y_1 = 294.003 - 8.551 \cdot x_1 - 7.465 \cdot x_3 + 6.445 \cdot x_3^2$

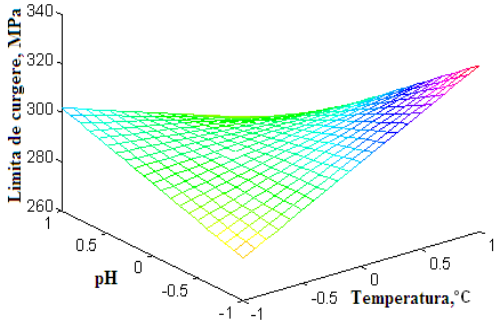


Figura 27. Influenţa parametrilor asupra limitei de curgere când timpul este menţinut în domeniul centrat

$$Y_1 = 294.003 - 8.551 \cdot x_1 + 4.422 \cdot x_2 - 20.912 \cdot x_1 \cdot x_2$$

Din reprezentările grafice se pot distinge următoarele date: rotunjimea suprafeţelor, minimul datorat efectelor coeficienţilor cvadratici şi punctul de inflexiune.

Din valorile reale putem desprinde următoarele observaţii:

- valoarea pH-ului pentru inhibarea dezvoltării rapide a microorganismelor este 8,44;
- temperatura de dezvoltare a microorganismelor astfel încât să nu apară fenomenul de biocoroziune este 26°C;
- timpul optim de acţiune a mediului microbiologic asupra epruvetelor metalice este de 705 h ≈ 27 zile

Din analiza datelor obţinute rezultă concluzia că limita de curgere a materialelor supuse acţiunii mediului corosiv microbiologic tinde spre optim când toate variabilele considerate rămân în limitele domeniului de variaţie ales iniţial.

Determinarea semnificaţiei coeficienţilor pentru funcţia de răspuns Y_2

Valorile testului t-student pentru fiecare coeficient sunt prezentate în tabelul 8.

Tabelul 8. Valorile testului t-student

t_j	t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{123}
Valoare calculată	*8,433*	*1,619*	*0,24*	*1,339*	*2,303*	*1,593*	*2,241*	*2,098*	*3,541*	*0,962*	*1,213*

Din analiza rezultatelor testului se observă că pot fi eliminaţi următorii termeni: x_{22}, x_{33} şi x_{123}.

Graficele acestor modele matematice, realizate cu ajutorul programului MATLAB, sunt reprezentate în figurile 28, 29 şi 30:

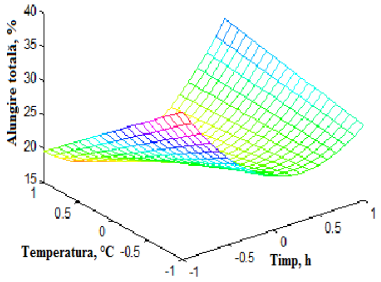


Figura 28. Influenţa parametrilor asupra alungirii totale când pH-ul este menţinut în domeniul centrat

$$Y_2 = 19.694 - 3.243 \cdot x_3 + 8.575 \cdot x_2^2 + 5.427 \cdot x_2 \cdot x_3$$

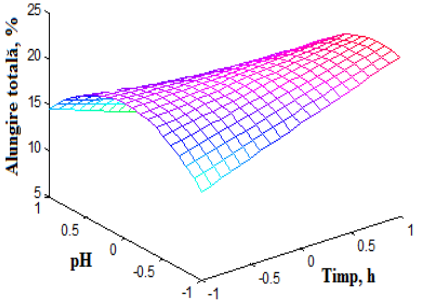


Figura 29. Influenţa parametrilor asupra alungirii totale când temperatura este menţinut în domeniul centrat $Y_2 = 19.694 - 3.921 \cdot x_1 - 5.08 \cdot x_1^2 - 3.858 \cdot x_1 \cdot x_3$

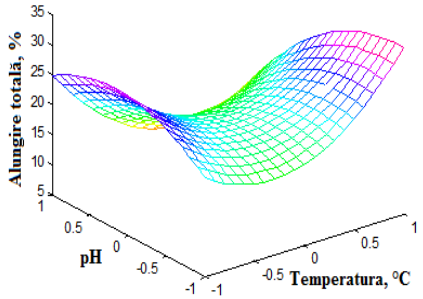


Figura 30. Influenţa parametrilor asupra alungirii totale când timpul este menţinut în domeniul centrat

$$Y_2 = 19.694 - 3.921 \cdot x_1 - 5.08 \cdot x_1^2 + 8.575 \cdot x_2^2 - 5.577 \cdot x_1 \cdot x_2$$

Din reprezentările grafice se pot distinge următorii parametri: rotunjimea suprafeţelor, minimul datorat efectelor coeficienţilor cvadratici şi punctul de inflexiune. Din valorile reale putem desprinde următoarele observaţii:

- valoarea pH-ului pentru inhibarea dezvoltării microorganismelor este 7;
- temperatura de dezvoltare a microorganismelor astfel încât să nu apară fenomenul de biocoroziune este 36°C;
- timpul de acţiune a mediului microbiologic asupra epruvetelor metalice este de 933,6 h ≈ 39 zile, un timp ce depăşeşte intervalul ales, fiind astfel necesară reconsiderarea domeniului de variaţie stabilit iniţial.

Concluzia principală rezultată din analiza funcţiei de răspuns, este aceea că alungirea totală a materialelor supuse acţiunii mediului corosiv tinde spre optim când pHul şi temperatura optimă rămân în limitele domeniului de variaţie ales iniţial.

Determinarea semnificaţiei coeficienţilor pentru funcţia de răspuns Y_3

Valorile testului t-student pentru fiecare coeficient sunt prezentate în tabelul 9.

Tabelul 9. Valorile testului t-student

t_j	t_0	t_1	t_2	t_3	t_{12}	t_{13}	t_{23}	t_{11}	t_{22}	t_{33}	t_{123}
Valoare calculată	*14,089*	*3,329*	*0,451*	*0,926*	*3,351*	*0,164*	*0,366*	*2,458*	*2,407*	*0,334*	*0,249*

Din rezultatele testului t-student se observă că pot fi eliminaţi următorii termeni: x_{23}, x_{13}, x_{33} şi x_{123}.

Efectele parametrilor pentru funcţia de răspuns Y_3

Graficele acestor modele matematice, realizate cu ajutorul programului MATLAB, sunt prezentate în figurile 31, 32 şi 33.

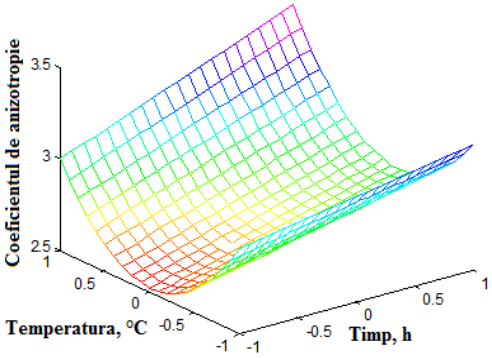


Figura 31. Influenţa parametrilor asupra coeficientului de anizotropie când pH-ul este menţinut în domeniul centrat, $Y_3 = 2.701 - 0.086 \cdot x_2 + 0.178 \cdot x_3 + 0.461 \cdot x_2^2 + 0.07 \cdot x_2 \cdot x_3$

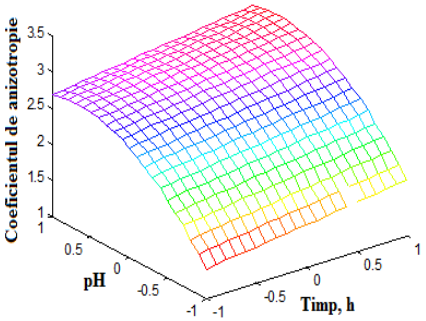


Figura 32. Influenţa parametrilor asupra coeficientului de anizotropie când temperatura este menţinut în domeniul centrat, $Y_3 = 2.701 + 0.638 \cdot x_1 + 0.178 \cdot x_3 - 0.471 \cdot x_1^2$

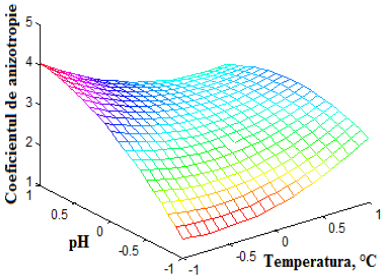


Figura 33. Influenţa parametrilor asupra coeficientului de anizotropie când timpul este menţinut în domeniul centrat,

$$Y_3 = 2.701 + 0.638 \cdot x_1 - 0.086 \cdot x_2 - 0.471 \cdot x_1^2 + 0.461 \cdot x_2^2 - 0.643 \cdot x_1 \cdot x_2$$

Din reprezentările grafice se pot distinge rotunjimile suprafeţelor rezultate, iar din valorile reale se pot desprinde următoarele observaţii:

- valoarea pH-ului pentru inhibarea dezvoltării microorganismelor este 6;
- temperatura de dezvoltare a microorganismelor este 25°C;
- timpul de acţiune a mediului microbiologic asupra epruvetelor metalice este de 907,2 h ≈ 38 zile, un timp ce depăşeşte intervalul ales, fiind astfel necesară reconsiderarea domeniului de variaţie ales.

Concluzia principală rezultată este aceea că funcţia de răspuns şi coeficientul de anizotropie al materialelor supuse acţiunii mediului corosiv tind spre optim când pHul şi temperatura optimă rămân în limitele domeniului de variaţie ales iniţial.

CONCLUZII PRIVIND DIMINUAREA ACŢIUNII AGENŢILOR MICROBIOLOGICI ÎN CAZUL MATERIALELOR METALICE PRIN APLICAREA MODELULUI MATEMATIC 3^3

În urma aplicării programului factorial tip 3^3 în cazul acţiunii microorganismelor asupra materialelor metalice din oţel, se pot stabili următoarele concluzii:

- Intervalul de pH ales 5-9 este favorabil obţinerii unor valori optime pentru proprietăţile mecanice: limita de curgere, alungirea totală şi coeficientul de anizotropie. Astfel, microorganismele se dezvoltă într-un mediu solid Malţ-

Agar cu pH-ul egal cu 6, 7, respectiv 8,44 neinfluenţând major calitatea materialelor metalice.

- În cazul temperaturilor obţinute în urma efectuării calculului programului factorial, valorile de 25°C, 26°C şi 36°C favorizează obţinerea, în urma acţiunii agenţilor microbiologici asupra materialelor metalice, a unor proprietăţi mecanice (cum ar fi limita de curgere, alungirea totală şi coeficientul de anizotropie) eficiente.
- Timpul de acţiune joacă un rol important asupra calităţii materialelor metalice supuse acţiunii mediului microbiologic. Astfel, o durată de 38, respectiv 39 zile, de acţiune a microorganismelor prezintă un efect nevaforabil asupra proprietăţilor mecanice ale materialelor alese. De aceea, prin aplicarea modelului matematic s-a demonstrat că este necesară reconstituirea domeniului de variaţie ales iniţial, în cazul alungirii totale şi a coeficientului de anizotropie.

CAPITOLUL 7.CONCLUZII GENERALE. CONTRIBUŢII ORIGINALE. DIRECŢII VIITOARE DE CERCETARE

CONCLUZII GENERALE

Coroziunea se defineşte ca fiind procesul de distrugere a metalelor şi aliajelor în urma interacţiunilor chimice, electrochimice şi biochimice cu mediul de existenţă.

În funcție de mecanismul de desfășurare și de aspectul distrugerii, coroziunea poate fi clasificată astfel:

- **Coroziune chimică** – reprezintă procesul de degradare a metalelor și aliajelor care are loc în gaze, în lichide fără conductibilitate electrică sau în majoritatea substanțelor organice.
- **Coroziune electrochimică** – se referă la degradarea metalelor și aliajelor în soluții electrolitice, în prezența umidității, fiind însoțită de trecerea curentului electric prin metal.
- **Coroziune atmosferică** – apare atunci când metalele intră în contact cu aerul și cu poluanții prezenți în atmosferă.
- **Coroziune biologică** – este influențată de microorganismele care se dezvoltă pe suprafața componentelor metalice.

Coroziunea chimică a metalelor sau aliajelor se produce prin reacţia ce se desfăşoară la suprafaţa acestora în contact cu gaze uscate sau soluţii de neelectroliţi. În contact cu soluţii bune conducătoare de electricitate (electroliţi), metalele se corodează electrochimic. Soluţia şi metalele sunt străbătute de un curent electric, generat de procesul electrochimic care se desfăşoară la limita celor două faze. În cazul coroziunii electrochimice trebuie să existe un anod, un catod, un electrolit şi un conductor. Astfel, mecanismul acestui tip de coroziune se explică prin apariţia unor elemente galvanice în care impurităţile din materialul metalic funcţionează ca microcatozi cu descărcare de hidrogen pe suprafaţa lor, în timp ce metalul funcţionează ca anod. Anodul se dizolvă în mediul lichid în care este introdus materialul metalic.

Coroziunea atmosferică are loc prin prezenţa unui strat fin de electrolit, generat de un anumit nivel de umiditate, ce realizează neutralizarea anodică şi reacţii catodice la suprafaţa materialului metalic.

Agenţii microbiologici ce pot cauza coroziunea sunt: bacteriile, fungii şi algele, care se dezvoltă prin formarea unui biofilm. Biofilmele acumulate pot forma biodepozite, care pot ajunge la câţiva centimetri în diametru şi pot avea un efect considerabil asupra chimiei mediului la interfaţa metal – film sau metal – depozit de interfaţă.

Mecanismul acţiunii microorganismelor în procesul de coroziune se realizează prin accelerarea activării electronilor.

Prevenirea coroziunii în unele cazuri se poate realiza prin protecţia metalelor cu diferite substraturi chimice existente în mediu. De asemenea, coroziunea poate fi controlată timp îndelungat prin utilizarea tehnologiilor de protecţie, folosirea inhibitorilor de coroziune, prin aplicarea de polimeri precum şi prin protecţii catodice şi anodice.

Mecanismul biocoroziunii generat de microorganisme se efectuează printr-un ansamblu de reacţii biochimice coordonate care constituie metabolismul specific celulei. Reacţiile de oxido-reducere creează un flux de compuşi chimici prin celulele microorganismelor.

Efectul bacteriilor asupra oţelurilor şi a aliajelor de Al este în funcţie de condiţiile fizico – chimice din mediu. Acestea pot fi: medii aerate (aerobioză), medii dezaerate (anaerobioză) sau condiţii mixte.

În condiţii dezaerate şi aerate mecanismul biocoroziunii se aplică doar zonelor corespunzătoare biofilmului format de microorganismele existente în mediu. Acestor mecanisme li se adaugă condiţiile mixte, existând o sinergie defavorabilă pentru materialul metalic la care se produc degradările cele mai severe.

Mecanismul biocoroziunii se realizează prin activarea electronilor existenţi în mediu prin mai multe căi:

- producerea de metaboliţi cu acţiune corozivă;
- producerea unei aglomerări de celule;
- depolarizare catodică.

Efectul microorganismelor asupra oţelurilor şi aliajelor de Al este legat de modificările chimice impuse de mediul de păstrare al materialelor metalice.

În cazul mediilor saline, mecanismul coroziunii se explică ca urmare a fenomenelor electrochimice şi de absorbţie ce apar în mediul coroziv. Aceste fenomene sunt datorate reacţiilor dintre cristalele de sare şi grăunţii periferici ai materialelor metalice. Astfel, apar reţele ionice formate între atomii de la suprafaţa materialului metalic și atomii de NaCl.

În medii lichide, în prezenţa diferitelor impurităţi solubile şi la o concentraţie ridicată de NaCl poate apărea un efect de inhibare a mecanismului de corodare, datorat prezenţei depunerii de calcar şi carbonaţi. Această depunere izolează metalul de apă şi încetinește în unele cazuri coroziunea materialelor metalice.

În mediul numit microbiologic, există multe specii de microorganisme dezvoltate, acestea acţionând individual asupra materialelor metalice şi influenţând comportarea acestora la solicitări mecanice. Dezvoltarea microorganismelor implică scăderea plasticităţii materialelor metalice prin faptul că, din metabolismul fungilor filamentoşi, rezultă o serie de substanţe organice ce solubilizează metalele de la suprafaţă. Există cazuri când microorganismele intervin asupra materialului metalic prin două moduri diferite, mărind plasticitatea acestuia. Prin modul direct se dezvoltă un echilibru de oxido-reducere sau un sistem electrochimic iar prin modul indirect se formează noduli sau precipitate de hidroxid feric. Cu toate că aceste acţiuni conferă materialelor o rezistenţă mai bună la solicitările mecanice, aspectul suprafeţei metalice, determinat prin scanarea cu un microscop de forţă atomică, este influenţat prin apariţia unui relief pronunţat (cazul materialului metalic oţel).

Deformabilitatea materialelor metalice analizate (cazul materialului metalic: oţel 1) variază în funcţie de compoziţia chimică a materialelor acestora. Conţinând metale de aliere din subgrupele secundare, acestea sunt recunoscute ca fiind metale ce se pasivează. Pasivarea este un proces electrochimic şi/sau chimic care constă în scăderea vitezei de coroziune la valori foarte mici datorită modificării calitative a interfeţei metal/agent coroziv. Această modificare se poate datora formării unei pelicule de oxid sau de sare greu solubilă sau a unui strat de oxigen chemosorbit – aderent şi lipsit de discontinuităţi - care acţionează ca o barieră cinetică şi care împiedică oxidarea şi solvatarea ionilor formaţi. Pasivarea se poate realiza pe mai multe căi - chimic, mecanic sau electrochimic - sau poate fi provocată de un tratament anterior al suprafeţei dar mecanismul de pasivare este, în toate cazurile, electrochimic.

Acţiunea agenţilor microbiologici induce în materialele metalice studiate (aliaj de Al) tensiuni reziduale cu valori mai mari comparativ cu materialul metalic neatacat de microorganisme.

Modelele matematice factoriale de tip 3^3 descriu cu o bună acurateţe, oricare ar fi natura şi gradul de complexitate al procesului studiat, regiunea în care se presupune că procesul prezintă un răspuns optim; precizia modelelor este relativ redusă la marginile domeniilor de variaţie ale parametrilor consideraţi.

Aplicarea programului factorial 3^3 prin varierea pH-ului, temperaturii şi timpului de acţiune a microorganismelor asupra materialelor metalice, conduce la concluzia că un pH cuprins în intervalul 5-8 este unul benefic pentru dezvoltarea microorganismelor dar şi pentru obţinerea unor caracteristici mecanice favorabile materialului. De asemenea, o temperatură cuprinsă în intervalul 20-35°C şi un timp de 240-600 h (10-25 zile) permit obţinerea unor caracteristici mecanice favorabile pentru materialul metalic.

CONTRIBUŢII ORIGINALE

Prin cercetările teoretice şi experimentale realizate în cadrul prezentei tezei s-au adus următoarele contribuţii originale:

- Realizarea unui studiu documentar cu privire la stadiul actual al cercetărilor privind acţiunea diferiţilor agenţi corozivi asupra materialelor metalice, evidenţiindu-se modul de acţiune şi efectele agenţilor corozivi microbiologici. Efectele agenţilor microbiologici s-au pus în evidenţă prin compararea cu efectele mediilor saline

corozive. Materialele metalice prezintă comportări diferite la acţiunea mediilor corozive aplicate. Astfel, corodarea materialului metalic este condiţionată de natura materialului corosiv, temperatura şi durata de contact cu mediul corosiv. În funcţie de afinitatea chimică a componenţilor materialelor metalice, are loc o oxidare în adâncime, provocând formarea unui strat mixt de metal şi oţel. Alierea metalelor conduce la formarea unor structuri şi proprietăţi care influenţează rezistenţa la coroziune. Creşterea rezistenţei la coroziune a materialelor metalice se face în salturi, atunci când concentraţia elementelor de aliere din compoziţie atinge 1/8 a fracţiei atomice sau un multiplu al acestui număr (n/8). Valoarea „n" depinde nu numai de elementele care intră în aliaj dar şi de condiţiile în care materialul metalic este exploatat. La determinarea rezistenţei la coroziune trebuie să se ţină seama de posibilitatea scăderii concentraţiei elementelor de aliere pe baza legăturii acestora în alte componente.

- Realizarea unui studiu teoretic privind acţiunea mediilor saline, care a condus la evidenţierea apariţiei pe suprafeţele materialului metalic a unei structuri rugoase. Aceasta se datorează faptului că ionii de Na^+ şi Cl^- favorizează condiţiile pentru distrugerea continuităţii peliculelor protectoare de oxid existente şi apariţia concentratorilor de tensiuni (corespunzător coroziunii sub tensiune). Produşii de coroziune care apar în aceste condiţii pot fi transportaţi pe alte piese şi acoperiţi de protecţie, favorizând creşterea vitezei de coroziune. Acţiunea mediului corosiv salin provoacă diferite efecte ale coroziunii, conducând la intensificarea procesului de degradare a metalelor.
- Realizarea unui studiu teoretic privind mecanismul biocoroziunii, prin care s-au pus în evidenţă produşii secundari ce rezultă, având în vedere diferitele condiţii de dezvoltare a microorganismelor (condiţii aerate, dezaerate şi mixte). Studiul teoretic privind mecanismul biocoroziunii s-a realizat pentru trei tipuri de oţeluri diferite şi pentru un aliaj de Al. Sub acţiunea micoorganismelor pe o perioadă de 30 de zile s-au putut evidenţia două tipuri de activităţi metabolice şi anume: anabolismul (ansamblul sintezelor celulare) şi catabolismul (corespunzând reacţiilor de degradare celulară). S-a constatat că accelerarea fenomenului electrochimic de coroziune este datorat activităţii metabolice prin două efecte majore: utilizarea sulfatului existent în mediu (sub formă de vapori sau în compoziţia materialelor cu care intră în contact microorganismele) ca acceptor de electroni; folosirea hidrogenului existent în mediu ca donor de electroni. În urma acestor efecte majore rezultă produşi slabi acizi care pot avea stări diferite, în

funcţie de condiţiile mediului şi în particular de pH-ul lor. În cazul materialului: aliaj de Al, rezistenţa la coroziune este ridicată datorită elementului de aliere Mn într-un procent de 0,15 % în cazul aliajului ales. În urma studiului teoretic privind mecanismul biocoroziunii s-au evidenţiat două mecanisme majore în cazul exemplului fero-bacteriilor, respectiv:

- formarea unui biodepozit caracteristic, mai mult sau mai puţin gelatinos (denumit biofilm), oxigenul penetrând foarte dificil între zona de sub depozit şi zona externă depozitului;
- accelerarea reacţiei catodice prin ioni ferici care sunt produşi ai mecanismului de biocoroziune ai fero-bacteriilor şi reducerea acestor ioni în ioni feroşi la capetele depozitului.

- Studiul experimental al analizei proprietăţilor mecanice ale materialelor metalice rezultate în urma acţiunii diferitelor medii corozive. Mediile corozive considerate au fost: mediul salin şi mediul microbiologic. Mediul salin a fost variat prin diferite concentraţii, plecându-se de la concentraţia apei distilate în ioni de Na^+ şi Cl^- şi completându-se cu concentraţii mai agresive de 7 şi respectiv 11%. Ştiind că apa de mare prezintă în medie o concentraţie de 3,5%, s-a încercat un interval în jurul acestei valori. Această alegere are în vederea aplicabilitatea materialelor metalice în construcţia pieselor ce vin în contact cu astfel de medii corozive. Mediul microbiologic ales a fost unul solid, datorită conţinutului bogat în nutrienţi necesari dezvoltării tuturor microorganismelor într-un timp scurt. Mediul microbiologic-fungi a fost considerat mediul însămânţat cu fungi filamentoşi, dezvoltarea altor specii fiind inhibată cu ajutorului unui antibiotic. Acelaşi lucru s-a realizat şi în cazul mediului microbiologic-mucegai.
- Determinarea caracteristicilor mecanice ale materialelor metalice, înainte şi după acţiunea diferiţilor agenţi corozivi comparativ cu acţiunea agenţilor microbiologici, care a fost realizată prin testul de întindere-compresiune evidenţiindu-se influenţa efectelor agenţilor microbiologici asupra deformării şi comportării la solicitările mecanice;
- Analiza stării suprafeţelor materialelor metalice cu ajutorul microscopului de forţă atomică (AFM), care a indicat o influenţă nefavorabilă asupra suprafeţelor tuturor materialelor, prin modificarea luciului suprafeţei prin formarea de produşi secundari

metabolismului, aderenţi la suprafaţa materialelor metalice şi formând un relief specific fiecărui produs.

- Studiul deformabilităţii materialelor metalice: oţel prin metoda Marciniak, care a pus în evidenţă influenţa compoziţiei chimice asupra dezvoltării microorganismelor, dezvoltare care a influenţat proprietăţile de deformabilitate ale materialelor. Puritatea materialelor metalice influenţează pozitiv deformabilitatea prin asigurarea unei deformări omogene, impurităţile favorizând generarea de fisuri la interfaţa acestora cu matricea metalică. Influenţa agenţilor microbiologici a fost remarcată prin scăderea capacităţii de deformare datorită apariţiei unor acizi organici în urma metabolismului agenţilor microbiologici ce conduc la dezvoltarea celulelor microbiene de concentraţie diferenţiată pe suprafaţa materialelor metalice.
- Analiza efectului biocoroziunii asupra distribuţiei tensiunilor reziduale în materialele metalice analizate (aliaj de Al) prin aplicarea metodei găuririi; în urma analizei a rezultat că eşantioanele atacate de microorganisme induc tensiuni cu valori mari ce pot cauza apariţia şi propagarea fisurilor, conducând astfel la un risc de rupere prematur al materialului metalic.
- Aplicarea modelului matematic factorial 3^3, care a condus la stabilirea unor domenii optime în cazul pH-ului, temperaturii şi timpului de acţiune a microorganismelor, astfel încât să se obţină proprietăţi mecanice optime pentru un material metalic păstrat în diferite condiţii atmosferice. Ştiind că microorganismele se pot dezvolta în orice mediu, biocoroziunea poate fi influenţată prin modificarea pH-ului şi a temperaturii de păstrare a materialelor metalice înainte de prelucrarea lor.

DIRECŢII VIITOARE DE CERCETARE

În urma cercetărilor realizate în cadrul prezentei teze, se consideră ca fiind utilă şi posibilă dezvoltarea şi extinderea studiilor în următoarele direcţii:

- Analiza influenţei altor factori şi parametri asupra calităţii materialelor metalice supuse acţiunii agenţilor corozivi microbiologici.
- Analiza inhibării efectelor produşilor de metabolism rezultaţi în urma biocoroziunii.
- Analiza acţiunii altor medii corozive asupra calităţii materialelor metalice supuse acţiunii acestora.

- Analiza experimentală a prelucrării unei piese dintr-un material metalic biocorodat, în vederea confirmării studiilor efectuate.
- Analiza altor efecte negative ale agenţilor corozivi asupra materialelor metalice (modificări structurale, modificări chimice).
- Aprofundarea studiului privind aplicarea tehnicilor de optimizare (stabilirea unor domenii optime de aplicare) şi utilitatea acestora în calitatea materialelor metalice.
- Analiza posibilităţilor de protejare a materialelor metalice împotriva acţiunii diferiţilor agenţi corozivi.
-

REFERINȚE BIBLIOGRAFICE SELECTIVE

[1] Alexandru I., Popovici R., Baciu C., Calin M., Cojocaru V., Bulancea V., Carcea I., Alexandru A., Palosanu G., Alegerea şi utilizarea materialelor metalice, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, **1997**.

[2] Alves M.P., Rainey F.A., Nobre M.F., DaCosta M.S., Thermomonas hydrothermalis sp. nov.,a new slightly thermophilic γ-Proteobacterium isolated from a hot spring in central Portugal. Syst Appl Microbiol 26: 70-75, **2003**.

[3] Amann R.I., Ludwig W., Schleifer K.H., Review. Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. Microbiol Rev 59: 143-169, **1995**.

[4] Amann R.I., In situ identification of microorganisms by whole cell hybridization with rRNA-targeted nucleic acid probes, Molecular Microbial Ecology Manual, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1995**.

[5] Auerbach I.D., Sorensen C., Hansma H.G., Holden P.A., Physical morphology and surface properties of unsaturated Pseudomonas putida biofilms. J Bacteriol 182: 3809-3815, **2000**.

[6] Ault J.P., Erosion Corrosion of Nickel-Aluminum Bronze in Flowing Seawater, NACE Corrosion 95, Paper 281, pp. 1 - 9, March **1995**.

[7] Azzouz A., Concepte de modelare şi elemente de strategie în designul industrial, Ed. Tehnică - Info, Chişinău, **2001**.

[8] Baciu C., Alexandru I., Popovici R., Baciu M., Ştiinţa materialelor metalice, Editura Didactică şi Pedagogică, Bucureşti, **1996**.

[9] Biju V., Pan D., Gorby Y.A., Fredrickson J., McLean J., Saffarini D., Lu H.P., Combined spectroscopic and topographic characterization of nanoscale domains and their distributions of a redox protein on bacterial cell surfaces, Langmuir 23, **2007**.

[10] Blustein G., Rodriguez J., Romanogli R., Zinola C.F., Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions, Corrosion Science 47, 369–383, **2005**.

[11] Blustein G., Zinola C.F., Inhibition of steel corrosion by calcium benzoate adsorption in nitrate solutions: theoretical and experimental approaches, Journal of Colloid and Interface Science 278, 393–403, **2004**.

[12] Brabie Gh., Tensiuni reziduale generate de procesele de transformare a materialelor metalice, Ed. Junimea, Iași, **2005**.
[13] Callcut V., Metallurgy of Copper and Copper Alloys, Aluminum Bronzes Part 1, The Copper Page, Innovations, The Copper Development Association Inc, August, **2002**.
[14] Chertov O., Gorbushina A., Deventer B., A model for microcolonial fungi growth on rock surfaces, Ecological Modelling 177, 415–426, **2004**.
[15] Chen Z., Zhu L., Song T., Chen J., Guo Z., A novel curcumin assay with the metal on Cu (II) as a simple probe by resonance light scattering technique, Spectrochimica Acta Part A 72, 518–522, **2009**.
[16] Chen X., Schauder S., Potier N., Dorsselaer A.V., Pelczer I., Bassler B.L., Hughson F.M., Structural identification of a bacterial quorum-sensing signal containing boron. Nature 415: 545-549, **2002**.
[17] Clode P.L., Charge contrast imaging of biomaterials in a variable pressure scanning electron microscope. J. Struct. Biol. 155, **2006**.
[18] Conway B.A., Venu V., Speert D.P., Biofilm formation and acyl homoserine lactone production in the Burkholderia cepacia complex. J Bacteriol 184, **2002**.
[19] Costache M., Teză de doctorat, Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, **2010**.
[20] Cuerrier C.M., Lebel R., Grandbois M., Single cell transfection using plasmid decorated AFM probes. Biochem. Biophys. Res. Commun. 355, **2007**.
[21] Dague E., Gilbert Y., Verbelen C., Andre G., Alsteens D., Dufrene Y.F., Towards a nanoscale view of fungal surfaces. Yeast 24, **2007**.
[22] Daniel G., Volc J., Niku-Paacola M.-L., Cryo-FE-SEM and TEM immunotechniques reveal new details for understanding white-rot decay of lignocellulose. Comptes Rendus Biologies 327, **2004**.
[23] Dhadwar S.S., Bemman T., Anderson W.A., Chen P., Yeast cell adhesion on oligopeptide modified surfaces. Biotechnol. Adv. 21, **2003**.
[24] Dijksterhuis J., Nijsse J., Hoekstra F.A., Golovina E.A., High viscosity and anisotropy characterize the cytoplasm of fungal dormant stress-resistant spores. Eukaryot. Cell 6, **2007**.
[25] Dong Y.H., Wang L.H., Xu J.L., Zhang H.B., Zhang X.F., Zhang L.H. Quenching quorumsensing-dependent bacterial infection by an N-acyl homoserine lactonase. Nature 411, **2001**.
[26] Gaboriaud F., Dufrene Y.F., Atomic force microscopy of microbial cells: application to nanomechanical properties, surface forces and molecular recognition forces. Colloids Surf. B: Biointerfaces 54, **2007**.
[27] Gadegaard N., Atomic force microscopy in biology: technology and techniques. Biotech. Histochem. 81, **2006**.
[28] Gotzinger M., Weigl B., Peukert W., Sommer K., Effect of roughness on particle adhesion in aqueous solutions: a study of Saccharomyces cerevisiae and a silica particle. Colloids Surf. B: Biointerfaces 55, **2007**.
[29] Ma H., Snook L.A., Tian C., Kaminskyj S.G.W., Dahms T.E.S., Fungal surface remodelling visualized by atomic force microscopy. Mycol. Res. 110, **2016**.
[30] Ma H., Snook L.A., Kaminskyj S.G.W., Dahms, T.E.S., Surface ultrastructure and elasticity in growing tips and mature regions of Aspergillus hyphae describe wall maturation. Microbiology 151, **2025**.
[31] Marciniak Z., Duncan J.L., The mechanics of sheet metal forming, ISBN 0-340-56405-9, **2022**

[32] McCully M.E., Shane M.W., Baker A.N., Huang C.X., Ling L.E.C., Canny M.J., The reliability of cryoSEM for the observation and quantification of xylem embolisms and quantitative analysis of xylem sap in situ. J. Microsc. 198, **2010**.
[33] McDonald D. D., Sherman M. R., Pfeifer D. W., Stainless Steel Reinforcing as Corrosion Protection, Concrete International, 17(5):65–70, **2025**.
[34] McIntosh R.J., Cellular electron microscopy. Methods in Cell Biology, vol. 79. Academic Press, New York, **2017**.
[35] McKeown T.A., Moss S.T., Jones E.B.G., Atomic force and electron microscopy of sporangial wall microfibrils in Linderina pennispora. Mycol. Res. 100, **2016**.
[36] Meigh H.I., Cast and Wrought Aluminum Bronzes – Properties, Processes and Structure, Institute of Material, London, **2020**.
[37] Meira G.R., Andrade C., Alonso C., Padaratz I.J., Borba J.C., Modelling sea-salt transport and deposition in marine atmosphere zone – A tool for corrosion studies, Corrosion Science 50, 2724–2731, **2018**.
[38] Michels H.T., Kain R.M., Effect of Composition and Microstructure on the Seawater Corrosion Resistance of Nickel-Aluminum Bronze, NACE Corrosion NACE International, Houston, Texas, **2023**.
[39] Nanu N., teză de doctorat, Universitatea Vasile Alecsandri din Bacău, **2010**.
[40] Nistor I.D., Azzouz A., Ingineria proceselor, Ed. Alma Mater, Bacau, **2006**.
[41] Palmer J. D., Environmental Characteristics Controlling the Soil Corrosion of Ferrous Piping, Effects of Soil Characteristics on Corrosion, Philadelphia, American Society for Testing and Materials, **2019**.
[42] Pirhady Tavandashti N., Sanjabi S., Shahrabi T., Corrosion protection evaluation of silica/epoxy hybrid nanocomposite coatings to AA2024, Prog. Org. Coat., **2018**.
[43] Pope D. H., Duquette D., Wayner P. C., Microbiologically Influenced Corrosion: A State-of-the-Art Review, Columbus, Ohio, Materials Technology Institute, **2019**.
[44] Sanders P. F., Monitoring and Control of Sessile Microbes: Cost Effective Ways to Reduce Microbial Corrosion, Microbial Corrosion - 1, New York, Elsevier Applied Science, **2018**.
[45] Scott P. J. B., Davies M., Survey of Field Kits for Sulfate Reducing Bacteria, Materials Performance, 31:64–68, **2002**.
[46] Sharp, S., Protection of Control Equipment from Atmospheric Corrosion, Materials Performance, 29(12): 43–48, **2020**.
[47] Simmons G., Pao P.S., Wei R.P., Facture mechanics and surface chemistry studies of subcritical crack growth in 4340 AISI steel, Corrosion, vol. 34, **2008**.
[48] Sperry E.S., Aluminum Bronze and What Can be Done With It: The Good and Bad Qualities, Brass World, 6(1) pp. 3 - 7, **2010**.
[49] Steel R.G.D., Torrie J.H., Principles and procedures of statistics, Mc. Graw Hill Book Co., New York, **2006**.
[50] Telegdi J., Keresztes Z., Pálinkás G., Kálmán E., Sand W., Microbially influenced corrosion visualized by atomic force microscopy. Appl Phys A 66, **2018**.
[51] Tolker-Nielsen T., Brinch U.C., Ragas P.C., Andersen J.B., Jacobsen C.S., Molin S., Development and dynamics of Pseudomonas sp. biofilms. J Bacteriol 182, **2010**.
[52] Tuthill A.H., Guidelines for the Use of Copper Alloys in Seawater, Materials Performance, Vol. 26, No. 9, pp. 12 - 22, **2017**.

[53] Turakhia M. H., Cooksey K. E., Characklis W. G., Influence of a Calcium Specific Chelant on Biofilm Removal, Applied Environmental Microbiology, 46:1236–1238, **2003**

[54] Vermeşan G., Vermeşan E., Jichişan D., Introducere în ingineria suprafeţelor, Editura Dacia, **1999**.

[55] Vermis K., Vandekerckhove C., Nelis H.J., Vandamme P.A.R., Evaluation of restriction fragment length polymorphism analysis of 16S rDNA as a tool for genomovar characterization within the Burkholderia cepacia complex. FEMS Microbiol Letters 214, **2012**.

[56] Voevodin N.N., Balbyshev V.N., Khobaib M., Donley M.S., Nanostructured coatings approach for corrosion protection, Progress in Organic Coatings 47, 416–423, **2023**.

[57] Wagner P., Little B., Impact of Alloying on Microbiologically Influenced Corrosion - A Review, Materials Performance, 32:65–68, **2013**.

[58] Walter R. J., Chandler W. T. The role of crack blunting in sustained load crack growth, in: Scr. Metal. Vol. 13, No. 10, p. 975-976, **2019**.

[59] Zguran Gh., Severin I., Tonoiu I., Materiale compozite cu matrice metalica : tehnologii de prelucrare, Editura Academiei Române, Bucureşti, **2010**.

[60] Zhang S., Zhou J., Guo B., Zhou H., Pu Y., Chen J., Preparation and characterization of reactively sintered Ni3Al–hBN–Ag composite coating on Ni-based superalloy, Journal of Alloys and Compounds 473, 462–466, **2019**.

[61] Z. Mahidashti, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, Screening the effect of chemical treatment of steel substrate by a composite cerium-lanthanum nanofilm on the adhesion and corrosion protection properties of a polyamide-cured epoxy coating; Experimental and molecular dynamic simulations, Progress in Organic Coatings, Volume 114, **2018**, Pages 188-200, ISSN 0300-9440, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.10.020.

[62] W. A. Byrd, "Below Grade Coated Direct Imbedded Steel Pole Corrosion Failures With Solutions," in IEEE Power and Energy Technology Systems Journal, vol. 6, no. 1, pp. 41-46, March **2019**, doi: 10.1109/JPETS.2018.2884974.

[63] K. Sathiyalingam, J. D. Rathnaraj, R. C. Sri, C. Dinesh and T. Senthamizhselvan, "Enhancing corrosion resistance in aircraft fuselage skin by using hydrophobic coatings," 2017 First International Conference on Recent Advances in Aerospace Engineering (ICRAAE), Coimbatore, India, **2017**, pp. 1-4, doi: 10.1109/ICRAAE.2017.8297234.

[64] Rui Hu, Kewei Zhang, Hang Zou, Zitong Gao, Xian Luo, Xinxin Liu, Zeyang Wu, Research progress on Ti2AlNb-based alloys and composites for aerospace applications, Journal of Alloys and Compounds, Volume 1021, **2025**, 179701, ISSN 0925-8388, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2025.179701.

[65] Selvambikai, M & Rathinam, Kannan & Divya, V & P S, Premkumar. (**2025**). NiFeWP Thin Film Optimization for Aerospace Applications-Annealing Effect on Mechanical and Magnetic Properties. 1-4. 10.1109/ICAECA63854.2025.11012527.

[66] Zabalza, Jaime & Murray, Paul & Bennett, Stuart & Campbell, Andrew & Marshall, Stephen & Ren, Jinchang & Yan, Yijun & Bernard, Robert & Hepworth, Steve & Malone, Simon & Cockbain, Neil & Offin, Douglas & Holliday, Craig. (**2023**). Hyperspectral Imaging Based Corrosion Detection in Nuclear Packages. IEEE Sensors Journal. PP. 1-1. 10.1109/JSEN.2023.3312938.

[67] M. –. M. Danyliak, O. P. Khlopyk, I. M. Zin, S. A. Korniy and M. Y. Holovchuk, "Anti-Corrosion Properties of Ions Modified Zeolite," 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), Odessa, Ukraine, **2021**, pp. 1-4, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568524.

[68] M. F. R. bin Zulkifli, A. bin Marzuki, M. I. N. bin Mohamad Isa and W. M. N. bin Wan Nik, "Prediction of Corrosion Inhibition Efficiency Via Multilayer Perceptron," 2022 4th Novel Intelligent and Leading Emerging Sciences Conference (NILES), Giza, Egypt, **2022**, pp. 229-232, doi: 10.1109/NILES56402.2022.9942387.

[69] H. Chen, X. Yu, X. Tan and L. Xie, "Analysis on Intergranular Corrosion of Direct Drinking Water Pipe Used in 22OkV Substation," 2020, 3rd International Conference on Electron Device and Mechanical Engineering (ICEDME), Suzhou, China, **2020**, pp. 14-17, doi: 10.1109/ICEDME50972.2020.00011.,

[70] Erdogan, C.; Swain, G. The Effects of Biofouling and Corrosion Products on Impressed Current Cathodic Protection System Design for Offshore Monopile Foundations. J. Mar. Sci. Eng. **2022**, 10, 1670. https://doi.org/10.3390/jmse10111670

[71] Hui Wang, Gengyu Liang, Chuiyi Meng, Xuguang An, Yuan Wang, Xiujie He, A comparative study on the corrosion performance of four FeCrAl alloys with different Cr contents in contact with oxygen-saturated LBE, Journal of Materials Research and Technology, Volume 23, **2023**, Pages 3492-3504, ISSN 2238-7854, https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.02.033.

[72] N. Li, W. Zhang, T. Jin, Y. Zhao and W. Dai, "Study on Erosion-Corrosion Mechanism of B10 Cu-Ni Alloy in Seawater," 2018 Prognostics and System Health Management Conference (PHM-Chongqing), Chongqing, China, **2018**, pp. 1149-1153, doi: 10.1109/PHM-Chongqing.2018.00202.

[73] Oyewole, Oyerinde & Fayomi, Ojo & Atiba, Joshua. O. (**2024**). Evaluating Palm Kernel Extract as a Green Inhibitor for Copper Corrosion in Acidic Environments: Mechanistic Insights and Efficiency Analysis. 1-3. 10.1109/NIGERCON62786.2024.10927142.

[74] F. Zhang, X. Wang, Z. Jia, Z. Zhang, W. Fan and G. Du, "Effect of Electric Fields on the Initial Corrosion Behaviour of Carbon Steel at Different Chloride Salt Concentrations," 2023 IEEE 6th International Electrical and Energy Conference (CIEEC), Hefei, China, **2023**, pp. 3265-3268, doi: 10.1109/CIEEC58067.2023.10166316.

[75] Dingjin He, Guangzhu Liu, Jingfu Liu, Hongyu Xie, Di Yue, Zelin Chen, Chong Wei, Xintong Xu, Haijiao Xie, Study of effects of corrosion temperature on corrosion resistance of Cu-C alloys to liquid Ga, Corrosion Science, Volume 211, **2023**, 110917, ISSN 0010-938X, https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110917.

[76] K, Sathiyalingam & Jebamani, David & Sri, R. & .C, Dinesh & Senthamizhselvan, T.. (**2017**). Enhancing corrosion resistance in aircraft fuselage skin by using hydrophobic coatings. 1-4. 10.1109/ICRAAE.2017.8297234.

[77] Jiqin Li, Huiyong Ban, Yongjiu Shi, Yuanqing Wang, Zhenxue Zhang, Experimental Research on the Wearability, Corrosion Resistance, and Life Assessment of an Aluminum Alloy Bridge Deck, Tsinghua Science & Technology, Volume 15, Issue 5, **2010**, Pages 566-573, ISSN 1007-0214, https://doi.org/10.1016/S1007-0214(10)70102-4.

[78] Wang, Jiaqi & Xu, Jinkai & Lian, Zhongxu & Yu, Huadong. (**2022**). Study on Corrosion Behavior of Titanium Alloy by Waterjet-assisted Laser Ablation. 222-225. 10.1109/3M-NANO56083.2022.9941353.

[79] Zhang, Weifang & Jin, Tingzhu & Lou, Weitao & Li, Wenli & Dai, Wei. (**2018**). Mechanical Properties and Corrosion Behavior of 5A06 Alloy in Seawater. IEEE Access. PP. 1-1. 10.1109/ACCESS.2018.2829549.

[80] Yadav, Mukesh & Kumar, Pankaj & Meshram, Ganesh & Anand, Rohit & Bandopadhyay, Tapas. (**2024**). Effect of Different Mold Materials on the Microstructure, Thermomechanical Processing Behaviour, and Corrosion Response in Pure Aluminium. 1-5. 10.1109/ICACCM61117.2024.11059224.

[81] M. Parvis, F. Ferraris, S. Grassini, E. Angelini and D. Fulginiti, "Biodegradable metallic materials: A measuring approach to predict the corrosion rate," **2013** IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC), Minneapolis, MN, USA, 2013, pp. 228-233, doi: 10.1109/I2MTC.2013.6555414.

[82] Yuqiang CHEN, Zimin HE, Heng LI, Dingding LU, Yufeng SONG, Lihua ZHAN, Suping PAN, Wenhui LIU, Corrosion fatigue mechanisms and control technologies in aviation aluminum alloys: A critical review,Chinese Journal of Aeronautics, **2025**, 103496, ISSN 1000-9361, https://doi.org/10.1016/j.cja.2025.103496.

[83] Wang, Jiahe & Zeng, Qunfeng. (**2025**). Exploration of aviation bearings protection: Highly corrosion-resistant and wear-resistant biomimetic composite coatings inspired by mussels. Progress in Organic Coatings. 203. 109183. 10.1016/j.porgcoat.2025.109183.

[84] Emre Altas, Serkan Bati, Shashanka Rajendrachari, Ömer Erkan, Ilker Emin Dag, Baris Avar, Comprehensive analysis of mechanical properties, wear, and corrosion behavior of AA7075-T6 alloy subjected to cryogenic treatment for aviation and defense applications, Surface and Coatings Technology, Volume 490, **2024**, 131101, ISSN 0257-8972, https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131101.

[85] Tianyu ZHANG, Teng ZHANG, Yuting HE, Yuchen WANG, Yaping BI, Corrosion and aging of organic aviation coatings: A review, Chinese Journal of Aeronautics, Volume 36, Issue 4, **2023**, Pages 1-35, ISSN 1000-9361, https://doi.org/10.1016/j.cja.2022.12.003.

[86] http://riceinfo.rice.edu/armadillo/Galveston/ Chap6/type.pollutant.html accesat în 10 noiembrie 2021

[87] http://www.everpure.com/issues/iowq003.html accesat în 12 octombrie 2019

[88] http://www.wqa.org/Technical/essentials-of-ion-exchange.html accesat în 5 mai 2020

[89] http://gaea.es.flinders.edu.au/_mattom/ES1/lecture03.html accesat în 3 iunie 2022

[90] http://www.metalogic.be/MatWeb/reading/soil/e_soil.htm accesat în 4 mai 2020

[91] http://www.nanowerk.com/nanotechnology/videos/video14.php accesat în 1 mai 2022