

COROZIUNEA ATMOSFERICĂ PE TERMEN LUNG  
STUDII BAZATE PE OBIECTE ETNOGRAFICE  
DE SEC. XVIII – XIX

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

Coroziunea atmosferică pe termen lung a devenit, în ultimele decenii, o temă foarte importantă în mai multe domenii de activitate. Proprietățile oxizilor formați pe suprafața obiectelor feroase interesează în:

- domeniul conservării – restaurării, în încercarea de a prelungi durata de viață a obiectelor produse în urmă cu secole, mărturii ale identității și culturii unui popor;
- în știința materialelor, pentru înțelegerea mecanismelor care au loc la interfața metal - mediu și în cunoașterea proprietăților fizico-chimice și mecanice, pentru previzionarea comportamentului în viitor a instalațiilor și mecanismelor actuale;
- în domeniul biologiei pentru înțelegerea mecanismelor de interacțiune dintre particulele fine cu sistemele organice și influența lor asupra mediului;
- în domeniul chimiei în care cunoștințele de oxido-reducere și de suprafață acido-bazică, reglementate de mediu și de natura cationilor este adesea crucială pentru aplicații în cataliza eterogenă.

Cele mai pertinente mijloace de analiză ale acestui domeniu, pe lângă mediile de laborator – create artificial, sunt artefactele realizate doar din fier – obiecte de uz casnic, cu rol funcțional și ornamental – sau din fier conjugat cu alte materiale, precum uneltele cu mâner de lemn, dar și ca element de fixare sau ranforsare în construcțiile de lemn.

Lucrarea este structurată pe două direcții: una teoretică și una experimentală, prezentate de-a lungul a 7 capitole:

În demararea înțelegerii evoluției coroziunii atmosferice pe termen lung s-a impus o scurtă prezentare a tehnicii de prelucrare a fierului în perioada luată în considerare, sec. XVIII – XIX, plecând chiar de la cele două procedee clasice de reducere a minereului – în cuptoare joase (fig. 1.) și în furnale înalte (fig. 2)

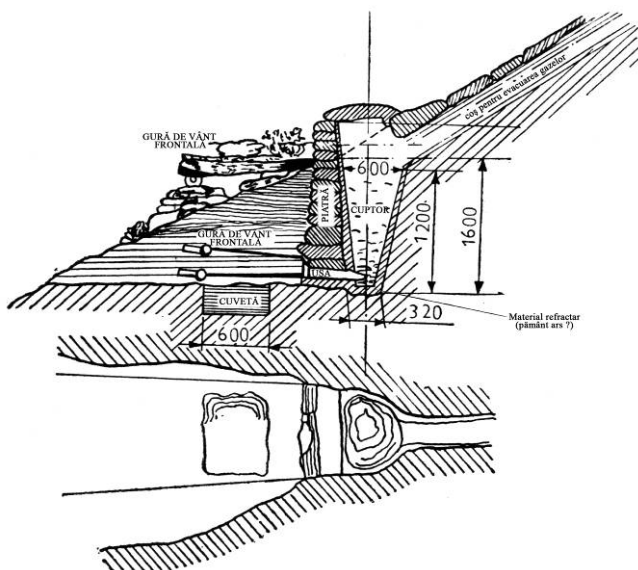


Fig. 1. Cuptor pentru redus minereu de fier (sec. IX), descoperit la Valea Caselor, Ghelar, după rev. *Natura*, 1930, nr. 6, p. 30

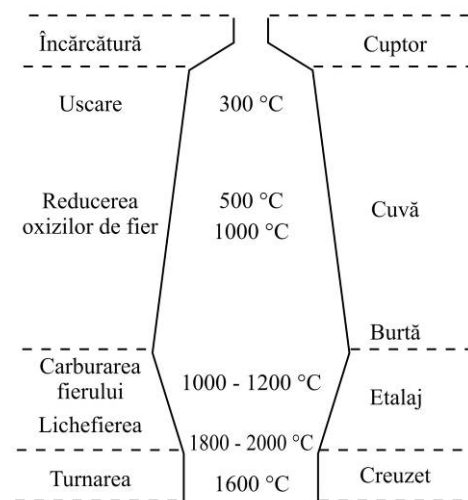


Fig. 2. Schema de principiu a unui furnal înalt

Este urmată de prezentarea câtorva metode tradiționale de prelucrare a fierului, precum: ciocănirea, tăierea, ștanțarea, perforarea, nituirea, incizarea, sudarea, dar și a unor tratamente termice empirice: călirea și carburarea.

S-a prezentat o clasificare a obiectelor de fier, oțel sau fontă avându-se în vedere, în primul rând "tehnica" producerii lor, ca în finalul cap. 1 să fie prezentate trei "tehnici" de realizare a: unei sape; unei coase și unei securi, toate, după descrierile făcute de meșteri populari fierari.

În continuarea cercetării, în cap. II, s-a recurs la prezentarea succintă a relației care s-a creat de-a lungul timpului între corозиști și conservatori – restauratori, precum și a două modele de abordare a coroziei. Ne referim la cel propus de Graedel<sup>1</sup>, sub acronimul GILDES (**G**as, **I**nterface, **L**iquid, **D**eposition, **L**ayer, **E**lectrode regime, **S**olid) și unul mai complex, propus de I. S. Cole, în care au fost respectate scările definite de EOTA<sup>2</sup> (1997), de la macro, prin mezo la local, apoi micro și în final micronic.

Subliniind încă o dată importanța cunoașterii mecanismului de corozie a obiectelor din fier, finalul cap. II. a fost dedicat definirii noțiunii de LIMITOS (Limit of the Original Surface), care este limita între diferite materiale care au constituit obiectul (metalice, minerale și organice) și solurile înconjurătoare la momentul abandonului. Astfel, stratul de corozie poate fi situat sub LIMITOS și este recunoscut deoarece conține "markeri interiori" care provin din suportul metalic (de ex: incluziuni de zgură) sau peste LIMITOS recunoscut prin "markeri exteriori" cum ar fi mineralele din soluri (ex: grăunțele de cuarț). (vezi fig. 3.)

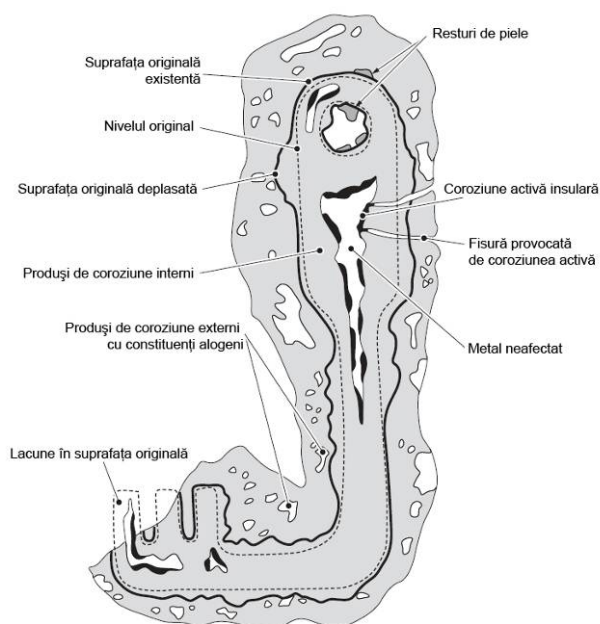


Fig. 3. Secțiunea unei chei arheologice<sup>3</sup>

Capitolul III a fost destinat introducerii în contextul studiului. Aici, a fost definită noțiunea de corozie atmosferică, în care a fost subliniată influența mediului, plecând de la condițiile climatice.

<sup>1</sup> Cole, I. S.; Muster, T. H.; Lau, D.; Ganther, W. D.; *Some recent trends in corrosion science and their application to conservation*, în *Proceeding of metal*, Canberra, 2004, p. 3.

<sup>2</sup> EOTA (European Organisation for Technical Approvals)

<sup>3</sup> Philippe Dillmann, *Corrosion des objets archéologique ferreux*, COR – 675, p. 3.

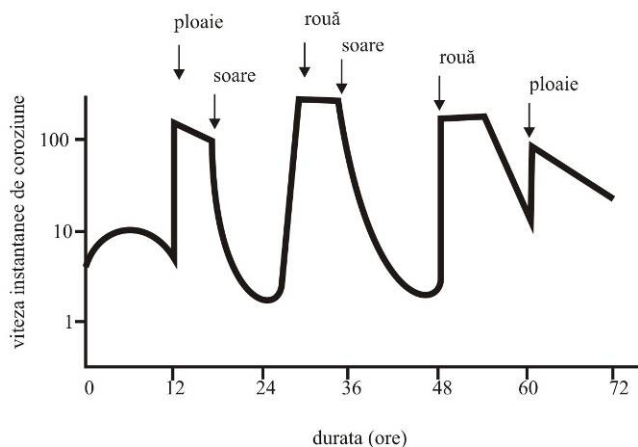


Fig. 4. Variația vitezei instantanee de coroziune a fierului în funcție de condițiile climatice<sup>4</sup>

S-a continuat cu un factor al umidității foarte important, și anume *perioada umedă*<sup>5</sup>, urmat de *efectul de convecție* (mișcarea aerului la suprafața obiectului), cât și cel *de conducție* (din interiorul obiectului), altfel încât a putut fi scoasă în evidență influența vitezei vântului, ca un evident factor de limitare.

Au fost analizate influențele variațiilor de căldură, precum și presiunea de vapori saturați și poluanții atmosferici.

De asemenea, a fost prezentată diagrama reacțiilor nanoscopice în formarea ruginii:

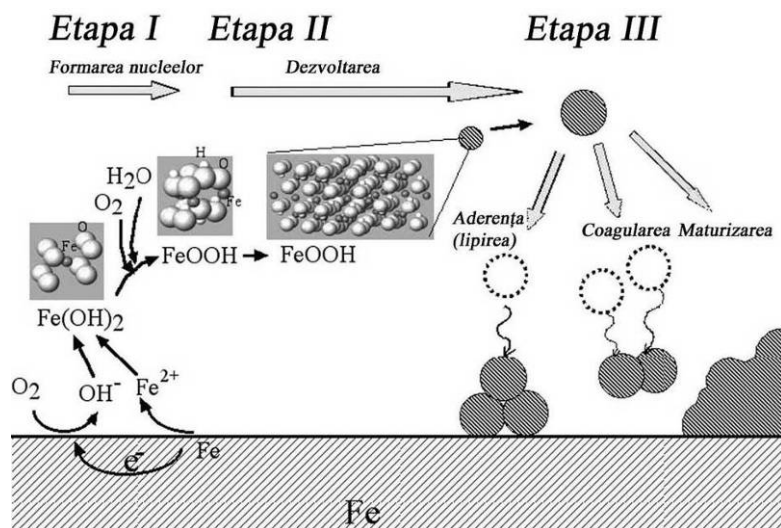


Fig. 5. Diagrama reacțiilor nanoscopice în formarea ruginii<sup>6</sup>.

Tot în acest capitol a fost prezentată și o abordare termodinamică – dată de diagramele Pourbaix, fiind scoase în evidență cele care au fost elaborate pentru sisteme ce conțin compuși foarte des întâlniți în atmosfera urbană – industrială: dioxid de carbon, fosfați și cloruri.

S-a impus prezentarea câtorva tipuri de coroziune, respectiv cele mai des întâlnite asupra pieselor etnografice ce fac obiectul cercetării, cu exemplificări pe aceste tipuri de obiecte:

<sup>4</sup> Judith Monnier, *Corrosion atmosphérique sous abri d'alliages ferreux historique*, these de Docteur, Paris, 2008, p. 12, apud Dieter Landolt, *Traite des matériaux, corrosion et chimie de surfaces des métaux*, 2003, Lausanne

<sup>5</sup> Philip A. Schweitzer, *Fundamentals of metallic corrosion. Atmospheric and media corrosion of metals*, CRC Press Taylor and Francis Group, p. 42.

<sup>6</sup> H. Kihira, *Colloidal Aspects of Rusting of Weathering Steel*. H. Ohshima, K. Furusawa, *Electrical Phenomena at Interfaces, Fundamentals, Measurements and Applications*. -2nd ed. Macel Dekker, Inc., New York, 1998, p.429 – 440

cavernoasă, exfoliantă, filiformă, diferențiată, sub vopsea, prin efect de crevasă, sub tensiune și ultima, datorată fragilizării cu hidrogen.

Odată prezentat cadrul coroziunii atmosferice s-a trecut, în capitolul IV, la prezentarea compușilor fierului susceptibili de a se forma în stratul de produși de coroziune: cei trei oxizii – magnetita  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (gradul de oxidare II și III), hematita  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (gradul de oxidare III) și maghemita  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (grad de oxidare III)<sup>7</sup>, hidroxizii ferros și feric și oxihidroxizii fierului, în număr de 4: goethita  $\alpha\text{-FeO(OH)}$ , akaganeita  $\beta\text{-FeO(OH)}$ , lepidocrocita  $\gamma\text{-FeO(OH)}$  și feroxihitul  $\delta\text{-FeO(OH)}$ , toate cu gradul de oxidare III.

În continuare, au fost prezentate principalele proprietăți ale produșilor de coroziune: solubilitatea (fig. 6.) și conductivitatea.

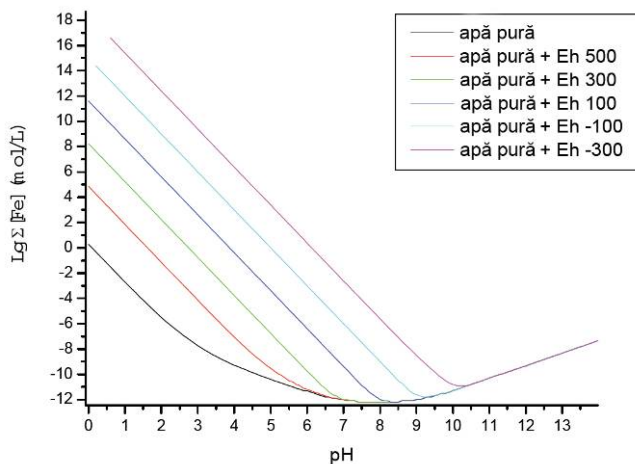


Fig. 6. Solubilitatea goethitei în apă pură în funcție de pH

Finalul acestui capitol, ultimul din cadrul direcției teoretice, a fost destinat unei scurte prezentări a coroziunii atmosferice pe termen scurt (< 20 de ani) și a unui model de mecanism de coroziune atmosferică adăpostită<sup>8</sup>.

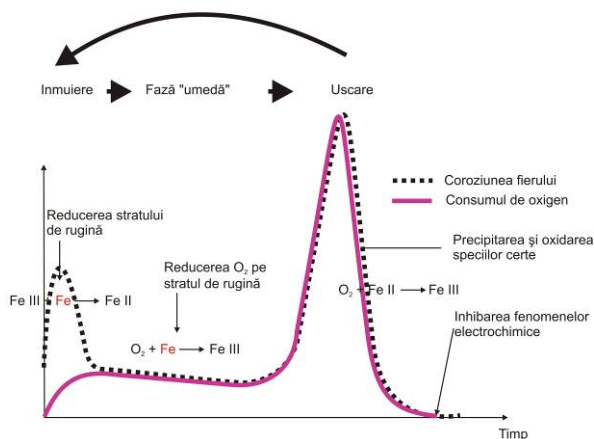


Fig. 7. Ciclul de umezire-uscăre<sup>9</sup>

<sup>7</sup> Wustita,  $\text{FeO}$ , este, de asemenea, un oxid de fier. Cu toate acestea, datorită faptului că se formează la temperaturi superioare celei de  $570\text{ }^\circ\text{C}$ , nu va fi luată în considerare la analiza coroziunii atmosferice.

<sup>8</sup> S. Hoerlé, F. Mazaudier, Ph. Dillmann, G. Santarini, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modeling of wet-dry cycles*, Corrosion Science 46 (2004), p. 1431 – 1465.

<sup>9</sup> M. Stratmann, H. Streckel, *On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique*, Corrosion Science, Volume 30, Issues 6 - 7, 1990, p. 688

Direcția a doua de cercetare, cuprinsă în capitolele V – VII (Sisteme de studiu, analiza modelelor și procedee experimentale, Prezentarea rezultatelor, Interpretarea rezultatelor), s-a axat pe studiul experimental, analizându-se un număr de 17 piese, după schema:

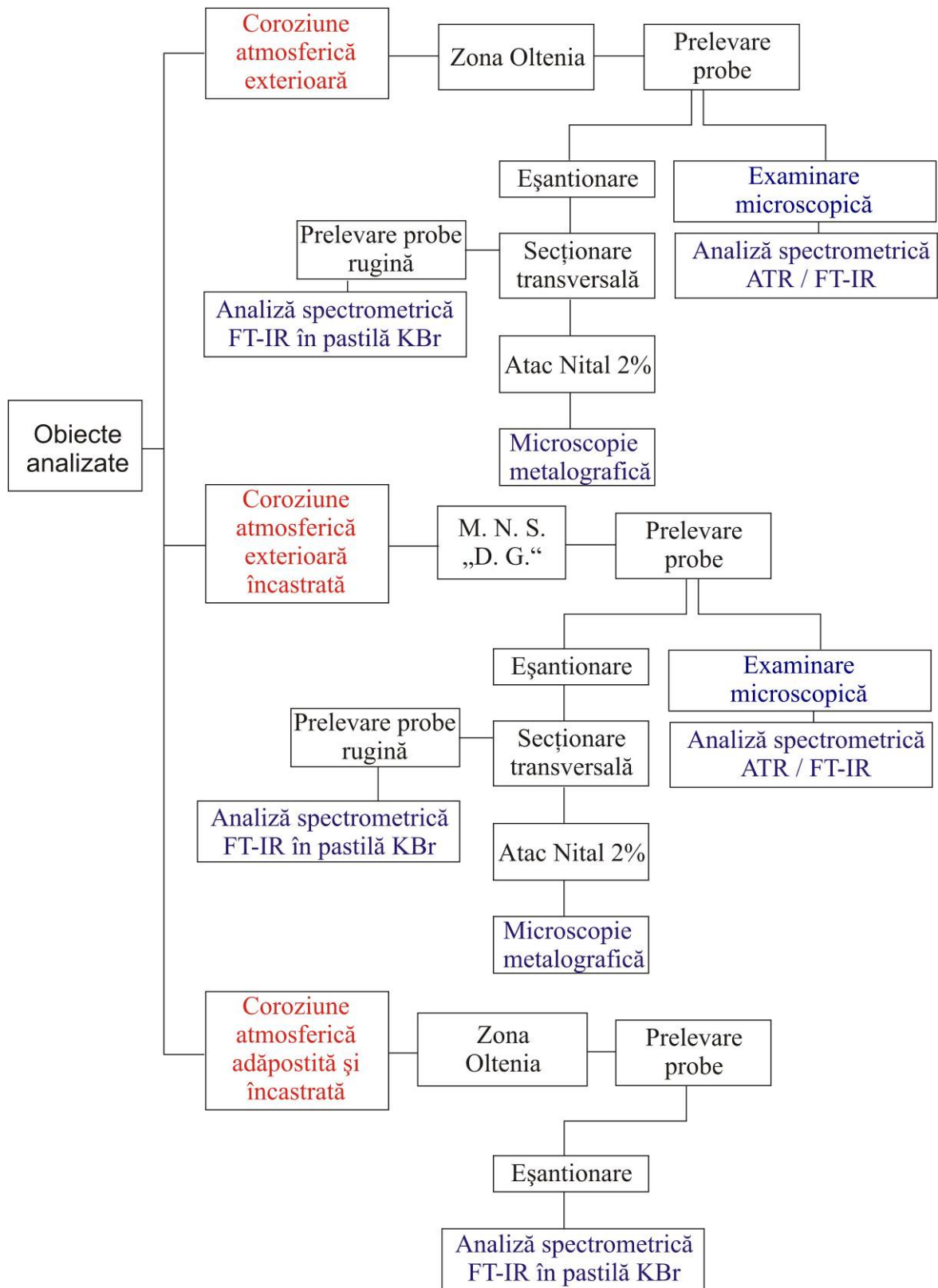


Fig. 8. Programul experimental propus

Instrumentele de analiză folosite au fost cele metalografice, stereomicroscopice și cele realizate cu ajutorul FT-IR

Alegerea metodei de analiză Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) s-a făcut deoarece reprezintă un instrument puternic pentru identificarea tipurilor de legături chimice într-o moleculă, prin prezentarea unui *Spectru de absorbție în infraroșu*, care este ca o "amprentă" moleculară și care a permis identificarea principalilor produși de coroziune: goethita și lepidocrocita.

Spectrele IR sunt utile, în special, în identificarea definitivă a anumitor specii, cum ar fi FeOOH, care sunt puternic paramagnetice la temperatura camerei și, prin urmare, imposibil de distins  $\gamma$ -FeOOH prin spectrometrie Mössbauer. În plus, la temperatura azotului lichid,  $\alpha$ -FeOOH are un câmp similar cu cel al magnetitei și prin urmare spectrul său Mössbauer se suprapune peste cel al magnetitei. În mod similar, particulele ultra-fine de  $\alpha$ -FeOOH sunt amorfe în raze X și, prin urmare, nu pot apărea în tiparele XRD<sup>10</sup>.

Piesele analizate au fost grupate după tipul de coroziune la care au fost supuse:

În prima grupă, cea destinată **coroziunii atmosferice exterioară**, au fost analizate un număr de 7 piese la care s-au adăugat două probe de produși de coroziune prelevați de pe grilajul exterior al unei ferestre și de pe o cruce de biserică.



Fig. 9. Belciug, 3 / 4 sec. XIX,  
D = 82 mm; d<sub>secțiune</sub> = 15 mm



Fig. 10. Daltă scurtă, 1 / 4 sec. XIX,  
L = 124 mm; l<sub>lamă</sub> = 30 mm; D = 35 mm



Fig. 11. Lanț de vatră, 4/4 sec. XIX,  
L = 140 mm; l<sub>latură secțiune pătrată</sub> = 7 mm



Fig. 12. Piron de dulgherie - secționat, 2/4 sec.  
XX, L = 170 mm; l = 16 mm



Fig. 13. Resteu; datare 4/4 sec. XIX; L = 300 mm; l<sub>latură secțiune pătrată</sub> = 9 mm



Fig. 14. Unealtă de fierărie (pentru tăiat și perforat); 4/4 sec.  
XIX cu intervenții ulterioare; L = 180 mm; l = 27 mm

<sup>10</sup> R. Balasubramaniam, A. V. Ramesh Kumar, P. Dillmann, *Characterization of rust on ancient Indian iron*, în Current Science, Vol. 85, No. 11, 2003, p. 1550 passim.





Fig. 15. produși de coroziune prelevați de pe grilajul ferestrei E, naos, Biserica de lemn Dragomirești, jud. Maramureș, datată în 1722, aflată din 1936 în Muzeul Național al Satului "Dimitrie Gusti"



Fig. 16. Produși de coroziune prelevați de pe crucea din pridvor, zona estică, Biserica de lemn Dragomirești, jud. Maramureș, datată în 1722, aflată din 1936 în Muzeul Național al Satului "Dimitrie Gusti"

A două grupă, destinată *comportamentului la coroziune a fierului încastrat în lemn*, în condițiile unei *atmosfere exterioare*, a fost formată din 5 piese, toate de tipul cuielor, după cum urmează:



Fig. 17. Cui din poarta Bisericii de lemn Răpciuni, jud. Neamț, 1773, aflată din 1956 în M.N.S. "D.G."; lungimea totală de 97 mm, dimensiunile bazei 8 x 6 mm



Fig. 18. Cui din grinda pridvorului, latura N, extremitatea vestică Bisericii de lemn Dragomirești, jud. Maramureș, datată în 1722, aflată din 1936 în M.N.S. "D.G."; lungimea totală de 55 mm, dimensiunile bazei 5 x 4 mm



Fig. 19. Cui din grinda pridvorului, latura N, extremitatea sudică Bisericii de lemn Dragomirești, jud. Maramureș, datată în 1722, aflată din 1936 în M.N.S. "D.G."; lungimea totală de 55 mm, dimensiunile bazei 3 x 2 mm



Fig. 20. Cui din stâlpul de acces în pridvor, latura V, extremitatea nordică Bisericii de lemn Dragomirești, jud. Maramureș, datată în 1722, aflată din 1936 în M.N.S. "D.G."; lungimea totală de 18 mm, diametru 0,92 mm.



Fig. 21. Cui din pridvor, latura N, extremitatea vestică Bisericii de lemn Timișeni, jud. Gorj, datată în 1773, aflată din 2002 în M.N.S. "D.G."; lungimea totală de 30 mm, diametru 1,4 mm.

Cea de a treia grupă s-a axat pe analiza compușilor de coroziune formați pe **fierul încastrat păstrat în atmosferă adăpostită**. Este vorba de 4 sisteme de agățare ale unor obiecte de uz casnic, toate încastrate în lemn de tei:



Fig. 21. Agățătoare - tip belciug, datată 1/4 sec. XIX, provenită din zona Dolj. Cuiul, realizat dintr-o platbandă îndoită la 360 grade, lungime 42 mm, lățime maximă 4 mm.



Fig. 22. Agățătoare - tip "agrafă", datată 1/4 sec. XIX, provenită din zona Dolj, realizată din platbandă de secțiune pătrată, cu o extremitate aplatizată, cu un profil în U; are lungimea desfășurată de 40 mm.



Fig. 23. Agățătoare - tip belciug, datată 4/4 sec. XVIII, provenită din zona Dolj. Sistemul de fixare în lemn este de tip cârlig, cu lungimea de 56 mm, pătrat în secțiune, torsadat în partea superioară.



Fig. 24. Cui, datat 4/4 sec. XVIII, provenită din zona Dolj, lungime 22 mm, pătrat în secțiune, diametru floare 6 mm

Rezultatele, prezentate în capitolul VI, au fost grupate după cele 3 tipuri de coroziune analizată, precum și după tipul de analiză realizată:

Micrografia, păstrând linia clasică, a fost realizată atât pe suprafața suportului metalic neatacat, cât și atacat cu Nital 2%, fiind prezentate rezultatele pentru fiecare piesă în parte. Spre exemplu pentru proba prima piesă din grupa a II-a:

Proba nr. B : 1

Din cuiul B : 1 au fost analizate două zone: prima zonă fiind capul cuiului, iar a doua zonă fiind partea centrală a cuiului. În prima zonă proba prezintă incluziuni nemetalice de tip silicați plastici apreciați, conform STAS 5949-80, cu punctaj mai mare de 5 scara „a”

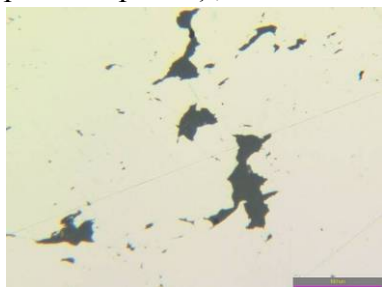


Fig. 25. 100:1 Neatacat

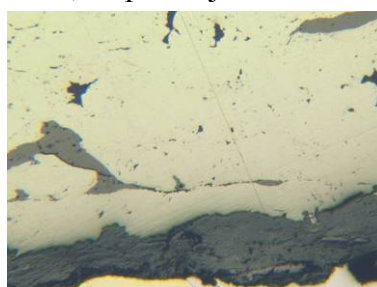


Fig. 26. 50:1 Neatacat

Tot în prima zonă a cuiului se pot observa oxizi de fier de tip FeO (wüstită), chiar în interiorul masei metalice.



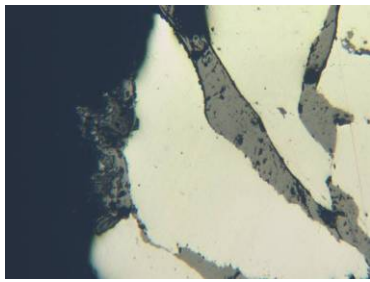


Fig. 27. 50:1 Neatacat

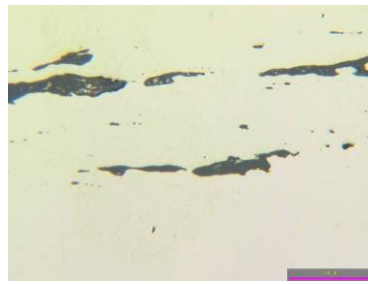


Fig. 28. 100:1 Neatacat

În zona centrală cuiul prezintă incluziuni nemetalice de tip silicați plastici, apreciați cu punctaj mai mare de 5.

După atacul cu reactivul Nital 2% (acid azotic în alcool etilic), pentru punerea în evidență a microstructurii, s-a constatat că în zona capului (Fig. 29) microstructura este constituită din grăunți echiiași de ferită și perlită. Granulația este apreciată cu punctaj 6 conform SR ISO 643-93. În zona centrală a cuiului microstructura are un aspect de supraîncălzire, de tip Widmanstätten. Spre exterior (Fig. 30) se observă o proporție mai mare de perlită, probabil datorată carburării produse la încălzirea pentru forjare, care s-a efectuat în cărbune din lemn. Spre interior (Fig. 31.), microstructura este constituită din ferită aciculară și perlită (Structura de tip Widmanstätten)

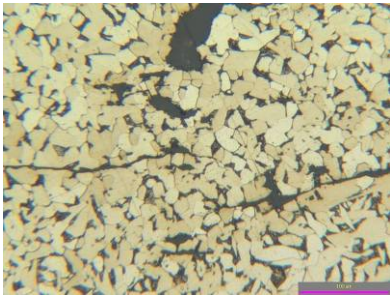


Fig. 29. 100:1 Atac: Nital 2%

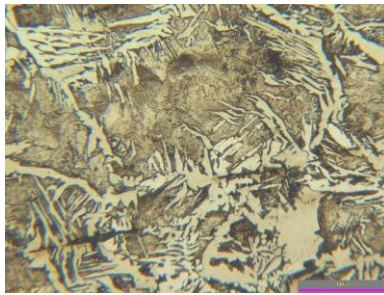


Fig. 30. 100:1 Atac: Nital 2%

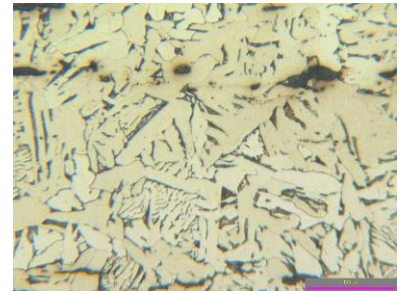


Fig. 31. 100:1 Atac: Nital 2%

Stereomicroscopia s-a realizat asupra produșilor de coroziune, în lumină reflectată, în lumină plan epi-polarizată, în lumină epi-polarizată încrucișat și în în lumină epi-fluorescentă UV: exemplu proba a 8-a, din prima grupă analizată:



Fig. 32. Zona de prelevare a produșilor (lumină reflectată, 60x)

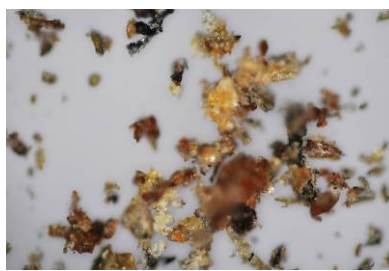


Fig. 33. lumină plan epi-polarizată (100x)

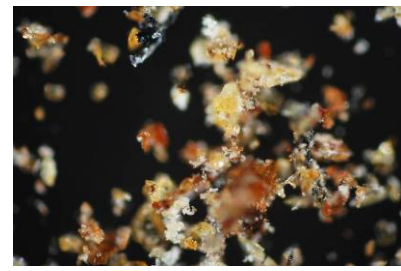


Fig. 34. lumină epi-polarizată încrucișat (100x)

Iar spectroscopia FT-IR s-a realizat, pentru toate piesele, dar, la grupa a doua, s-a făcut analiza atât pentru zona încastrată, cât și pentru cea rămasă liberă. Au fost subliniate prezențele produșilor predominanți în straturile de coroziune, prin interpretarea peak-urilor apărute în spectre.

Exemplu, proba a 7-a din prima grupă:

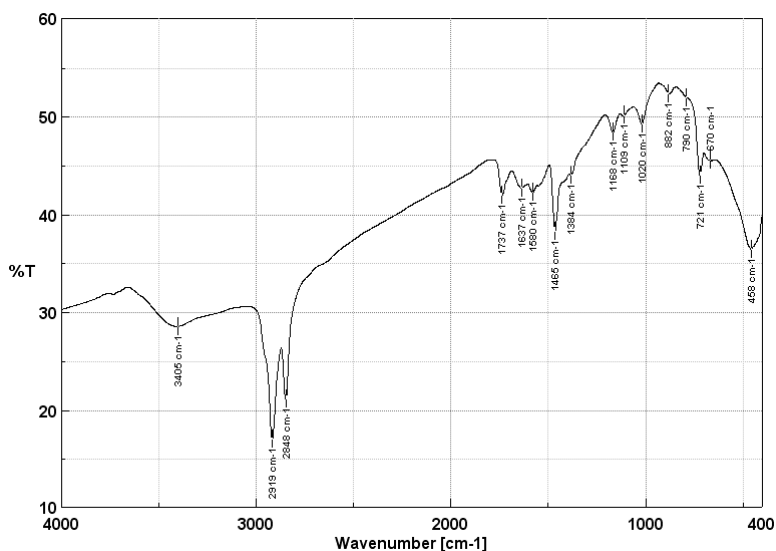


Fig. 35. Spectrul FTIR, în capsulă de KBr al probei A:7

Prezența goethitei<sup>11</sup> se identifică utilizând benzile  $790\text{ cm}^{-1}$  și  $882\text{ cm}^{-1}$ . Lepidocrocita a fost identificată prin banda de la  $1020\text{ cm}^{-1}$ , iar akaganeita la  $721\text{ cm}^{-1}$ . De asemenea, poate fi observat feroxihitul prin prezența peak-ului la  $458\text{ cm}^{-1}$ . Hidrocarburile alifaticе sunt și ele prezente prin banda de la valoarea  $1384\text{ cm}^{-1}$ . Peak-urile de la  $2848\text{ cm}^{-1}$  și  $2919\text{ cm}^{-1}$  subliniază prezența hidrocarburilor ( $\text{CH}_2$  sau  $\text{CH}_3$ ), cel de la  $1465\text{ cm}^{-1}$ , a carbonaților ( $\text{CO}$  sau  $\text{CO}_2$ ), iar cel de la  $1109\text{ cm}^{-1}$  este atribuit glicozidei prin legătura C – C (compus celulozic)<sup>12</sup>. Prezența peak-ului la valoarea  $672\text{ cm}^{-1}$  este caracteristică pentru antofilit. Fosfatul feric ( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) este și el prezent prin peak-ul<sup>13</sup> de la  $1168\text{ cm}^{-1}$ . Banda IR de la  $3405\text{ cm}^{-1}$  se datorează unor lanțuri de molecule de  $\text{H}_2\text{O}$  și grupări OH, în timp ce banda de la  $1637\text{ cm}^{-1}$  este din cauza transmiterii vibrațiilor moleculelor de  $\text{H}_2\text{O}$  sau a grupărilor OH. Peak-ul format la  $1580\text{ cm}^{-1}$  este atribuit lui COO-Fe<sup>14</sup>.

Capitolul VII a fost dedicat interpretării rezultatelor.

În cadrul acestui capitol s-a plecat de la rezultatele analizelor efectuate cu ajutorul SEM-EDS cu privire la incluziunile din substratul metalic al probelor, prezentate în continuare (tab. de mai jos).

	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	FeO
A:1	0,41	0,29	12,45	2,65	0,21	0,87	1,78	0,15	0,12	0,14	0,41	80,29
A:2	0,84	0,31	14,40	5,95	0,12	0,59	2,70	0,19	0,15	0,09	0,50	80,38
A:3	0,36	0,49	19,19	7,32	0,61	0,72	2,10	0,14	0,13	0,08	0,36	68,30
A:4	0,26	0,38	18,13	6,23	0,26	0,27	1,91	0,14	0,11	0,10	0,37	71,63
A:6	0,13	0,30	18,08	6,69	0,12	0,87	2,24	0,16	0,10	0,07	1,24	69,78
A:7	0,16	0,47	11,22	8,16	0,59	0,87	3,51	0,11	0,14	0,11	0,69	73,52
A:8	0,29	0,12	16,57	3,53	0,07	0,35	1,92	0,15	0,08	0,08	0,60	76,04
A:9	0,79	0,28	18,08	5,95	0,41	0,64	3,14	0,11	0,14	0,14	0,72	69,42
B:1	0,36	0,68	15,73	7,32	0,74	0,36	2,79	0,16	0,11	0,14	0,58	70,75

<sup>11</sup> Krishnamurti, G. S. R.; Huang, P. M., *Influence of citrate on the kinetics of Fe(II) oxidation and the formation of iron oxyhydroxides*, în *Clays and Clay Minerals*, Vol. 39, No. 1, 1991, p. 30

<sup>12</sup> L. K. Herrera Quintero, *Physico-chemical research of cultural heritage materials using microanalytical methods*, Seville, 2009, p. 148.

<sup>13</sup> A.V. Ramesh Kumar, R. Balasubramaniam, *Corrosion product analysis of corrosion resistant ancient Indian iron*, în *Corrosion Science*, Vol. 40, Issue 7, 1998, p. 1171.

<sup>14</sup> Payman Roonasi, *Adsorption and Surface Reaction Properties of Synthesized Magnetite Nano-Particles*, Sweden, 2007, p. 36.

B:2	0,41	0,42	8,16	8,16	0,26	0,38	2,92	0,14	0,12	0,09	0,56	78,12
B:3	0,39	0,38	27,12	8,08	0,56	0,39	2,70	0,19	0,12	0,05	0,75	59,04
B:4	0,47	0,27	14,95	6,69	0,61	0,32	1,91	0,16	0,13	0,07	0,37	73,84
B:5	0,55	0,30	21,43	3,26	0,35	0,59	2,24	0,15	0,15	0,10	0,55	70,15
C:1	0,30	0,31	11,86	11,67	0,28	0,71	3,06	0,08	0,13	0,09	0,56	70,80
C:2	0,47	0,67	15,05	7,32	0,22	0,87	1,78	0,11	0,14	0,07	0,37	72,77
C:3	0,36	0,47	14,73	12,32	0,56	0,64	2,52	0,16	0,17	0,11	0,75	67,05
C:4	0,29	0,42	11,07	10,05	0,58	0,36	2,92	0,17	0,11	0,05	0,56	73,26

Cantitatea de carbon în ansamblul obiectelor analizate a variat între 0,02% (ferită) și 0,45%. Deci, toate sunt în clasa oțelurilor hipoeutectoide (< 0,8 % C). Concentrația de carbon variază de la un obiect la altul, dar și de la o zonă la alta ale aceluiași obiect.

Coroborând rezultatele SEM cu cele obținute prin analiza metalografică, s-a putut astfel concluziona că incluziunile sunt compuse, în special, din faze de tipul silicaților (ex.  $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) și sulfurii de fier, precum și FeO (tip Wüstită).

De asemenea, a fost prezentat faciesul clasic al unui strat dens de produși de coroziune, într-o matrice gri, traversată de foarte clare marmorări. Aceste marmorări pot fi sau nu conectate la metal și pot prezenta, pe același eșantion, nuanțe de culoare diferite, legate de prezența diferitelor faze sau a eterogenității grosimii sau concentrației.

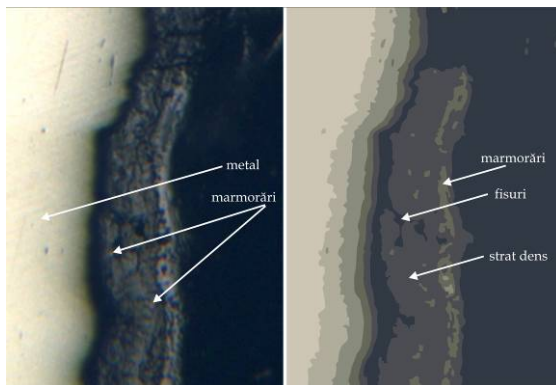


Fig. 36. Micrografie optică ce prezintă marmorări în interiorul stratului de coroziune

Micrografiile obținute, conjugate cu rezultatele SEM ne-au permis, identificarea<sup>15</sup>, la nivelul coroziunii localizate, a doi factori:

#### 1. datorită și în lungul incluziunilor (ex. proba B:1, metal neatacat)

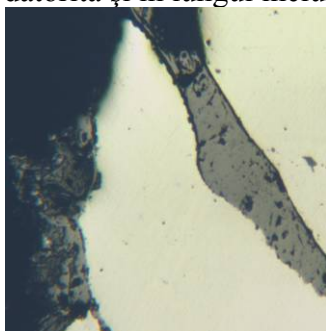


Fig. 37. Coroziune datorată și în lungul incluziunilor

<sup>15</sup> Plecând de la clasificarea propusă de Delphine Neff, *Apport des analogues archéologiques à l'estimation des vitesses moyennes et à l'étude des mécanismes de corrosion à très long terme des aciers non alliés dans les sols*, Compiègne

- alte cauze (ex. proba A:3, metal neatacat) Acest tip de coroziune poate fi dat de prezența unor incluziuni invizibile sau dispărute în prezent, care au provocat avansarea locală a coroziunii.

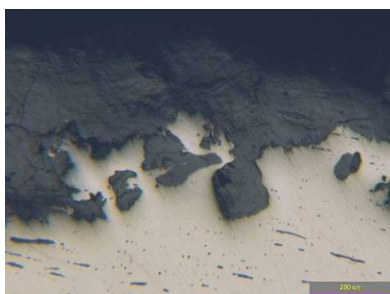


Fig. 38. Coroziune datorită prezenței unor incluziuni invizibile sau dispărute la momentul analizei

Spectrele FT-IR pentru probele din prima grupă ne-au condus la următoarele rezultate:

Nr. probă / compus al ruginii	1	2	3	4	6	7	8	9
Goethite	880 784	624 794 882	784 875	883 794	796 881	790 882		780
Lepidocrocite	1027	1024		1019		1020		
Akaganeită						721		
Ferihidrită	460	459		460	456	458		
Maghemită							707	
Magnetită					613			
Hematită	533							
Carbonați	1418 1328	1414 1450	1322		1456	1465		1320 1462
Vibrații molec apă sau SH alungit	1632	1628	1641	1629	1631	1637	1696	1623
Apă	3417	3372	3400	3157	3417	3405	3348	3408
Sulfați								1111
Silicați și filosilicați		670	461 608 672			672		461 1033
Hydrocarburi	2848 2923	2853 2923	2853 2924	1385 2853 2923	2853 2921	1384 2848 2919	830 1514 2870 2934	2849 2917
Fosfați			1039	1093				
Nitrați		1380	1395				1384	
Compuși celulozici			1104		1104	1109	1036 1173 1240	
Fosfat feric			1166			1168		
Carbonat feric						1580		
CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O								600 673

Pentru identificarea anumitor produși, s-a recurs la suprapunerea spectrului probelor 8 și 9, pe spectrele standard pentru două tipuri de materiale, folosite frecvent în restaurare: Duroxan și parafină. Acest lucru ne-a condus la identificarea clară a existenței unuia dintre cele două materiale,

totuși greu de stabilit cu exactitate care dintre ele a fost folosită sau poate ambele. Această a doua variantă, conform normelor de conservare-restaurare ar presupune existența a două etape de conservare, fapt mai puțin posibil. Deci, opinim că a fost folosit doar unul dintre ele, cel mai probabil, parafina.

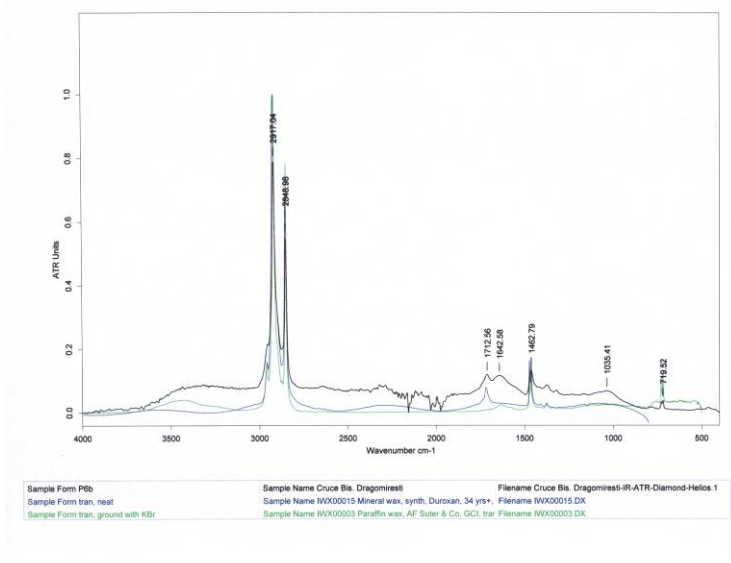


Fig. 39. Spectrul probei A : 9 suprapus peste spectrele standard ale soluției Duroxan și a parafinei (analizată în pastilă de KBr)

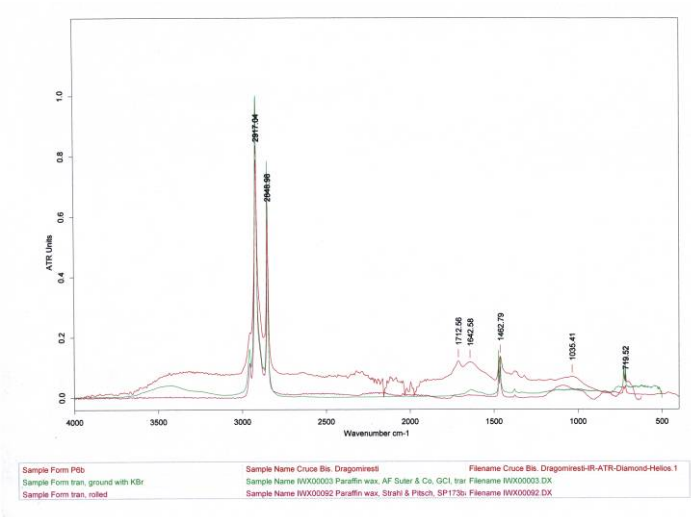


Fig. 40. Spectrul probei A : 9 suprapus peste spectrele standard ale parafinei

Relația creată între fier și lemn, în majoritatea cazurilor, a demonstrat efectul distructiv al primului, însă, există și reversul, interacțiunea dintre cele două se dovedește la fel de dăunătoare pentru ambele. Coroziunea elementelor de fixare, combinată cu deteriorarea lemnului, provoacă pierderi de forță comune și, astfel, produce slăbirea integrității structurale a ansamblului.

Rezultatele FT-IR pentru a doua grupă sunt prezentate în tabelul de mai jos:

	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4	5
Goethite	791 883	787 885	795 881	473 797 880	798 884	796 882	797 878	795 882
Lepidocrocite	1027	1028	1024		1024			1020
Ferihidrită	453	460			468	456		459
Magnetită					412 508			
Maghemită				603	605			596
Hematită			450					
Carbonați	1414	1315 1413	1414	1317 1405	1320 1417	1323 1418		1433



Vibrații molec apă sau SH alungit	1630	1631	1632	1641	1644	1637	1649	1643
Apă	3412	3403	3382	3382	3161	3196	3171	3124
Clorură ferică					667	666	665	
Sulfați					1115	1109	1112	1111
Hidrocarburi	2853 2923	2851 2928	2859 2932	2848 2923				
Nitrați				1365				
Fosfați	1093			1090				

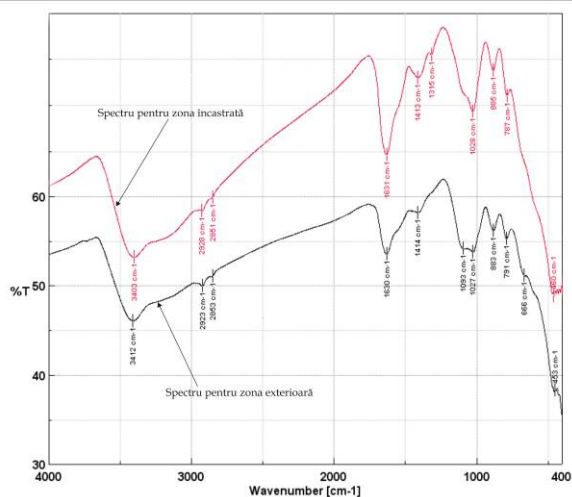


Fig. 41. Proba B:1 Reprezentarea spectrelor pentru cele două zone: exterioară – linie neagră; încastrată – linie

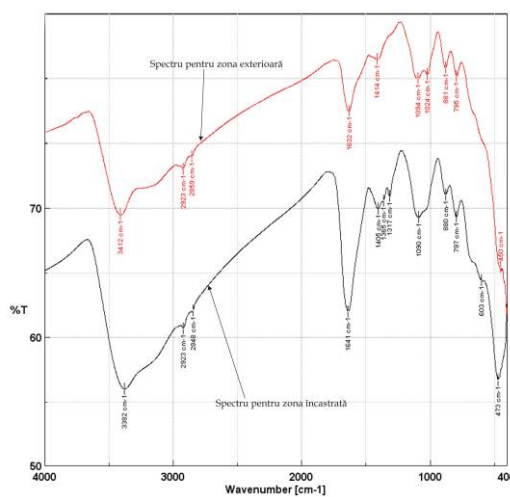


Fig. 42. Proba B:2 Reprezentarea spectrelor pentru cele două zone: încastrată – linie neagră; exterioară – linie



Fig. 43. Proba B:3, detaliul zonei de mijloc, acolo unde se face trecerea de la zona care a fost încastrată la cea exterioară

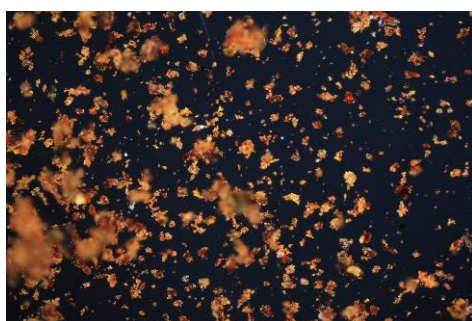


Fig. 44. Proba B:3a în lumină epi-polarizată încrucișat (100x) Se observă particule de galben-ocru și roșu-orange, caracteristice unui amestec de goethite și lepidocrocite

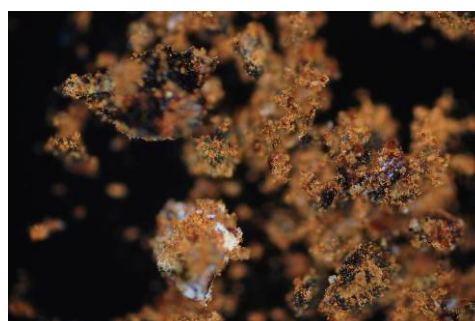


Fig. 45. Proba B:3b în lumină epi-polarizată încrucișat (100x). Se observă cruste de metal acoperite cu particulele galben-ocru, brun-orange și alb (caracteristice goethitei și carbonaților)





- pentru zona lepidocrocitelor (în jurul valorii  $1020\text{ cm}^{-1}$ ), proba B:1b are foarte bine marcat peak-ul, pe când la proba C:1 cel mai probabil este mascată de peak-ul  $1115\text{ cm}^{-1}$ , care poate fi atribuit sulfatului absorbit în particulele de magnetită.

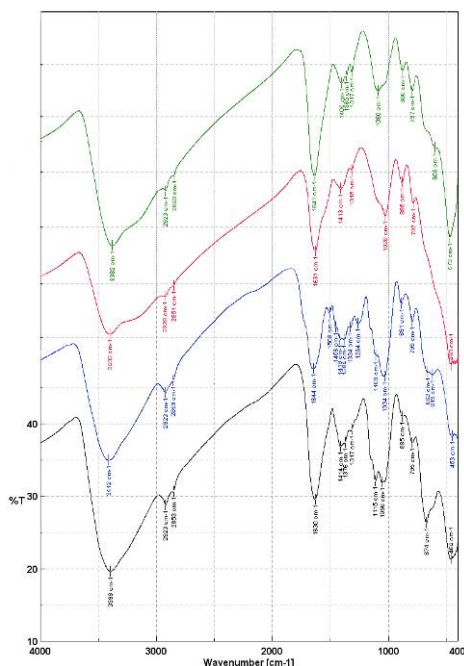


Fig. 47. Probele: cu linie neagră – C:1; cu linie albastră – C:3; cu linie roșie – B:1b; cu linie verde – B:2b

Cu ajutorul fig. 47 au fost evidențiate diferențele a patru spectre, două pentru zona încastrată, supusă coroziunii adăpostite și două pentru încastrarea supusă coroziunii atmosferice exterioare:

- în urma analizei spectrale putem avea considerația că în coroziunea atmosferică adăpostită, încastrată, există magnetită ceea ce o face mult mai rezistentă decât corespondenta ei în atmosferă liberă;
- se constată că produșii de coroziune, endogeni și exogeni, influențează mult mai puternic coroziunea atmosferică exterioară, încastrată, decât pe cea adăpostită;
- cantitatea de apă existentă în produșii de coroziune este apropiată pentru cele două situații, apreciem, datorită faptului că piesele din grupa C provin dintr-un mediu constant umed și răcoros.

Contribuții personale:

- studierea, pentru prima dată în România, a coroziunii atmosferice pe termen lung (100 – 200 de ani), având ca elemente de analiză obiecte etnografice;
- abordarea temei în funcție de 3 situații în care se produce coroziunea atmosferică: liberă exterioară, încastrată – exterioară; încastrată – adăpostită;
- identificarea compușilor majoritari prezenți în stratul de coroziune, produși în cele 3 situații;
- compararea produșilor de coroziune rezultați în cele două situațiile de încastrare analizate.