



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
Școala Doctorală - Facultatea de Chimie Aplicată și Știința Materialelor
Departamentul de Chimie Anorganică, Chimie Fizică și Electrochimie
Nr. Decizie Senat 242 din 23.11.2017

TEZĂ DE DOCTORAT

**Studiul unor ceramici pe bază de dioxid de staniu
pentru detecție de gaze și al corozivității fluidelor
implicate în stingerea incendiilor**

REZUMAT

Autor: Mr. Ing. Andrei-Dan BUSUIOC

Conducător Științific: Prof. Emerit Dr. Ing. Teodor VIȘAN

BUCUREȘTI - 2017

Cuprins

	Pagina
INTRODUCERE	7
PARTEA I. DATE DE LITERATURĂ	9
CAPITOLUL 1	
Materiale ceramice pentru domeniul senzorilor de gaz	9
1.1. Noțiuni generale privind senzorii de gaz	9
1.1.1. Clasificări și domenii de utilizare a senzorilor de gaz	9
1.1.2. Istoricul dezvoltării senzorilor de gaz	13
1.1.3. Principiul de funcționare a senzorilor de gaz	15
1.2. Senzori de gaz pe bază de dioxid de staniu (SnO ₂)	19
1.2.1. Structura SnO ₂	19
1.2.2. Îmbunătățirea proprietăților SnO ₂ prin dopare	21
1.2.3. Metode de sinteză a SnO ₂	26
1.2.4. Dispozitive pe bază de SnO ₂	28
CAPITOLUL 2	
Spume pentru stingerea incendiilor și agresivitatea acestora asupra echipamentelor metalice folosite de pompieri	31
2.1. Noțiuni generale privind spumele pentru stingerea incendiilor	31
2.1.1. Clasificări și domenii de utilizare a spumelor	31
2.1.2. Istoricul dezvoltării spumelor pentru stingerea incendiilor	34
2.1.3. Spume comerciale pentru stingerea incendiilor	36
2.2. Coroziunea materialelor pentru echipamentele de stingere a incendiilor	40
2.2.1. Mecanismul coroziunii și forme de coroziune	40
2.2.2. Efectele coroziunii în instalațiile pentru stingerea incendiilor	41
PARTEA II. CONTRIBUȚII PROPRII	51
CAPITOLUL 3	
Pulberi de SnO₂ pentru senzori de gaz	51
3.1. Introducere	51
3.2. Pulberi de SnO ₂ preparate prin metode chimice în soluție	52
3.2.1. Partea experimentală	52
3.2.2. Rezultate și discuții	53
3.3. Pulberi de SnO ₂ dopat cu La ³⁺ sau V ⁵⁺	59
3.3.1. Partea experimentală	59
3.3.2. Rezultate și discuții	60

CAPITOLUL 4	
Ceramici pe bază de SnO₂ pentru senzori de gaz	65
4.1. Introducere	65
4.2. Partea experimentală	66
4.3. Rezultate și discuții	66
CAPITOLUL 5	
Fibre de SnO₂ electrofilate: Proprietăți morfologice și optice	75
5.1. Introducere	75
5.2. Partea experimentală	76
5.3. Rezultate și discuții	76
CAPITOLUL 6	
Evaluarea corozivității concentratelor de spumă folosite la stingerea incendiilor prin imersare de lungă durată a materialelor metalice	85
6.1. Introducere	85
6.2. Descrierea instalației pentru spumă și a condițiilor de funcționare	85
6.2.1. <i>Instalația pentru producerea spumei</i>	85
6.2.2. <i>Caracteristicile concentratelor de spumă studiate</i>	89
6.2.3. <i>Selectarea și pregătirea materialelor metalice în vederea testelor de corozie în concentratele de spumă</i>	91
6.3. Studii gravimetrice privind corozia aliajului de aluminiu și a oțelului carbon în concentratele de spumă	98
6.4. Caracterizare morfologică și compozițională	100
6.4.1. <i>Caracterizarea suprafeței aliajului de aluminiu după testele de corozie</i> ..	100
6.4.2. <i>Caracterizarea suprafeței oțelului carbon după testele de corozie</i>	104
CAPITOLUL 7	
Studii electrochimice privind corozia aliajului de aluminiu și a oțelului carbon în concentratele de spumă	109
7.1. Celula, aparatura și metodologia de lucru	109
7.2. Studii electrochimice pentru aliajul de aluminiu	110
7.2.1. <i>Curbele de polarizare potențiodinamice</i>	110
7.2.2. <i>Spectrele de impedanță electrochimică</i>	118
7.3. Studii electrochimice pentru oțelul carbon	127
7.3.1. <i>Curbele de polarizare potențiodinamice</i>	127
7.3.2. <i>Spectrele de impedanță electrochimică</i>	131
CONCLUZII	137
Concluzii generale	137
Contribuții originale	141
Perspective de dezvoltare ulterioară	142
BIBLIOGRAFIE	143

INTRODUCERE

Domeniul ceramicilor pentru senzori de gaze combustibile și problema corozivității concentratelor de spumă folosite la stingerea incendiilor sunt strâns legate de formația de inginer a autorului și de activitatea de peste nouă ani în unități de intervenție pentru situații de urgență. Subiectele abordate în teză sunt de o mare importanță și actualitate, atât pentru o gamă largă de industrii care implică lucrul cu gaze combustibile, cât și pentru monitorizarea mediului înconjurător și motive de siguranță a ființelor vii. Dioxidul de staniu (SnO_2) este un material oxidic ce combină rezistența electrică sensibilă la natura și concentrația gazelor cu o stabilitate chimică ridicată, proprietăți necesare în construcția senzorilor de gaz. În particular, senzorii pe bază de SnO_2 se caracterizează printr-o sensibilitate ridicată, un răspuns rapid și un cost de producție redus. Lucrări pe teme legate de senzori sau centrate pe riscul de incendiu sunt publicate frecvent în diferite reviste științifice și de popularizare.

Printre obiectivele tezei de doctorat se numără prepararea și caracterizarea unei serii de structuri de SnO_2 pur sau dopat, cu aplicații posibile în fabricarea senzorilor de gaze combustibile. Se începe cu structuri zerodimensionale (pulberi), pentru care se testează patru metode de sinteză în soluție diferite, se continuă cu sinterizarea, pentru a obține mase ceramice, și se încheie cu structuri unidimensionale sub formă de fibre electrofilate.

Investigarea corozivității concentratelor de spumă *6 % P Profoam 806* și *Foamtec P 6 %* folosite la stingerea incendiilor constituie celălalt obiectiv principal al tezei de doctorat, aceste concentrate fiind foarte agresive în raport cu materialele metalice cu care se află în contact. Pentru cercetare, a fost selectat aliajul de aluminiu din care sunt confecționate diferite componente de la racordurile pentru rolele de furtun și duzele pentru spumă, precum și oțelul carbon, principalul material de construcție a recipientelor pentru păstrarea concentratelor de spumă și a conductelor aferente. În literatură lipsesc complet date despre aceste sisteme propuse, de aici rezultând noutatea absolută și originalitatea studiilor derulate.

Teza de doctorat cuprinde nouă capitole, din care două constituie studii de literatură, cinci capitole prezintă contribuțiile originale, un capitol este dedicat concluziilor și un alt capitol înfățișează bibliografia.

Partea de **Date de Literatură** începe cu **Capitolul 1**, care descrie rezultatele publicate în literatura de specialitate privind materialele ceramice pentru senzori de gaz. Se prezintă mai întâi o discuție amplă despre senzorii de gaz (clasificări, istoric, principiul de funcționare) și se continuă cu particularizarea senzorilor pe bază de SnO_2 . Capitolul se încheie cu prezentarea unor metode de sinteză a structurilor de SnO_2 cu diferite dimensionalități.

Capitolul 2 este dedicat problematicii spumelor de stingere a incendiilor, respectiv agresivității acestora asupra echipamentelor metalice din dotarea autospecialelor folosite la pompieri. Se descriu clasele de spumă, istoricul dezvoltării lor și implicațiile în ceea ce privește poluarea mediului, furnizându-se apoi exemple de cazuri de coroziune în situații în care se lucrează cu extinctoare, aspersoare, racorduri, duze, agenți de ignifugare. Capitolele din partea de **Date de literatură** sunt ilustrate cu 40 de Figuri și 8 Tabele, citându-se 195 de referințe bibliografice.

Partea de **Contribuții Proprii** debutează cu **Capitolul 3**, care conține experimente originale privind prepararea și caracterizarea unor pulberi de SnO₂, ca o primă etapă pentru dezvoltarea de aplicații în domeniul senzorilor de gaz. Se studiază comparativ sinteza din soluție prin metodele precipitării, sol-gel, Pechini și hidrotermală. Caracterizarea pulberilor s-a realizat prin analiză termică, difracție de raze X (XRD) și de electroni, microscopie electronică cu baleiaj (SEM) și prin transmisie (TEM), respectiv granulometrie laser. Un subcapitol este dedicat sintezei și caracterizării pulberilor de SnO₂ dopat cu La³⁺ sau V⁵⁺, care pot avea performanțe de detectare a gazelor îmbunătățite comparativ cu SnO₂ pur; în acest caz, se adaugă spectroscopia în UV-Viz ca metodă de investigare.

Capitolul 4 continuă cercetarea cu obținerea și caracterizarea unor ceramici pe bază de SnO₂ pur și dopat cu La³⁺ sau V⁵⁺. Pulberile precursore au fost obținute prin metoda precipitării din soluție. A urmat tratarea termică a ceramicilor și determinări de densitate, respectiv investigarea modificărilor compoziționale, structurale și morfologice generate de procesul de sinterizare, utilizând XRD și SEM cuplată cu spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDX). De asemenea, a fost evidențiată influența dopantului și a istoriei termice asupra sensibilității la metan și vapori de alcool izopropilic.

Capitolul 5 prezintă sinteza de structuri unidimensionale sub formă de fibre de SnO₂ electrofilate din soluție conținând polivinilpirolidonă ca polimer de sacrificiu. Au fost variați parametrii de calcinare (viteză de încălzire, temperatură maximă și palier la temperatura maximă) a fibrelor precursore și s-a investigat efectul acestora asupra structurii cristaline, morfologiei și compoziției prin XRD și SEM cuplată cu EDX. Pe baza spectrelor în UV-Viz ale fibrelor calcinate, au fost estimate valorile energiei benzii interzise.

Capitolul 6 înglobează date despre studiul corozivității concentratelor de spumă 6 % P Profoam 806 și Foamtec P 6 % prin determinări gravimetrice ale vitezei de coroziune la imersare de lungă durată a materialelor metalice (aliaj de aluminiu și oțel carbon). Vitezele de coroziune, exprimate ca indice gravimetric și indice de penetrare, au fost determinate din pierderile în greutate. Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafeței s-a realizat prin SEM cuplată cu EDX, înainte și după procesul de coroziune, observându-se apariția produșilor de coroziune, precum și evoluția concentrațiilor chimice ale elementelor de aliere și a celor specifice compușilor nou formați.

Capitolul 7 aduce completări la investigarea coroziunii materialelor selectate prin utilizarea a două metode electrochimice: curbe de polarizare potențiodinamice (Tafel) și spectroscopie de impedanță electrochimică. Determinarea potențialului de coroziune și a densității curentului de coroziune s-a realizat prin polarizare ciclică, în condiții potențiodinamice. Informații complementare au fost obținute din spectrele de impedanță electrochimică la potențialul în circuit deschis și la o serie de potențiale din ce în ce mai pozitive, ce simulează avansarea dizolvării anodice a metalului. Pentru ambele material metalice, datele experimentale de impedanță au fost modelate cu un circuit electric echivalent de tip Randles. Partea de **Contribuții Proprii** este ilustrată cu 74 de Figuri și 24 de Tabele.

Teza se încheie cu concluzii și o bibliografie ce conține 321 de referințe bibliografice.

Rezultatele originale din teza de doctorat au fost parțial valorificate în patru articole publicate în reviste de specialitate (trei cotate ISI și unul indexat ISI), precum și două lucrări prezentate de autor la conferințe științifice internaționale.

Prezentul rezumat cuprinde într-o formă concisă conținutul tuturor capitolelor, referindu-se la studiul literaturii și la contribuțiile originale ale autorului. Conținutul și numerotarea figurilor, tabelor și referințelor bibliografice corespund celor din teză.

Cuvinte cheie: SnO₂; Semiconductori; Ceramici; Fibre; Metode chimice în soluție; Electrofilare; Bandă interzisă; Coroziune; Concentrate de spumă pentru stingerea incendiilor; Aliaj de aluminiu, Oțel carbon; Metode electrochimice; Circuit Randles.

PARTEA I. DATE DE LITERATURĂ

Capitolul 1

Materiale ceramice pentru domeniul senzorilor de gaz

1.1. Noțiuni generale privind senzorii de gaz

1.1.1. Clasificări și domenii de utilizare a senzorilor de gaz

În sens larg, un senzor este un dispozitiv care reacționează la orice modificare apărută în desfășurarea unor procese caracterizate prin parametri de tipul: temperatură, presiune, umiditate, mișcare etc. Această modificare afectează proprietățile fizice, chimice sau electromagnetice ale senzorului, care ulterior va procesa semnalul de intrare și îl va transforma într-un semnal de ieșire. În ceea ce privește aspectul cantitativ, semnalul produs de senzor este direct proporțional cu mărimea măsurată.

Pentru a evalua performanțele unui senzor de gaz este necesară considerarea unei game largi de indicatori, după cum urmează: **sensibilitatea, selectivitatea, timpul de răspuns, reversibilitatea, capacitatea adsorbantă, consumul de energie, costul de fabricație.** [4]

În ceea ce privește forma de prezentare, senzorii de gaz pot fi împărțiți în **dispozitive portabile și dispozitive fixe.** În funcție de tehnologia de detectare a gazului, senzorii se clasifică în: **senzori cu combustie catalitică, senzori electrochimici, senzori pe bază de oxizi metalici semiconductori, senzori în infraroșu, senzori fotoacustici, senzori ultrasonici.** [8]

Una dintre cele mai importante categorii de senzori folosește ca materiale active oxizii metalici semiconductori. Capacitatea de a detecta gaze este strâns corelată cu structura lor electronică, aceasta din urmă determinând împărțirea oxizilor metalici în două mari categorii:

- oxizi ai metalelor tranziționale (NiO, Mn₂O₃, TiO₂, V₂O₅, WO₃ etc.);
- oxizi ai metalelor ne-tranziționale, care la rândul lor pot fi:
 - oxizi ai metalelor pre-tranziționale (MgO, Al₂O₃ etc.);
 - oxizi ai metalelor post-tranziționale (ZnO, SnO₂ etc.). [9]

1.1.2. Istoricul dezvoltării senzorilor de gaz

De la variantele primitive de senzori de gaz, s-a ajuns în prezent la dispozitive cu autonomie de funcționare pentru perioade lungi de timp datorită utilizării acumulatorilor, precum și la detectoare moderne care pot depista mai multe gaze simultan. [11]

În ceea ce privește istoria modernă a senzorilor de gaz, aceasta este strâns legată de evoluția industriei producătoare de astfel de dispozitive de măsurare și control. Una dintre cele mai mari companii în domeniu la nivel mondial este Figaro (Japonia). Inginerul N. Taguchi a fondat compania în 1962, fiind și prima persoană din lume care a dezvoltat un dispozitiv semiconductor pentru detectarea concentrațiilor mici de gaze combustibile și reducătoare, integrat într-un circuit electric simplu (1968), cunoscut sub denumirea de Taguchi Gas Sensor. Acesta utilizează ca material activ dioxidul de staniu (SnO₂). În anii '90,

compania a implementat tehnici de fabricație inovatoare pentru senzorii de gaz pe bază de semiconductori, dintre care poate fi menționată tehnologia de imprimare a filmelor groase. Ulterior, atenția s-a focalizat pe fabricarea de senzori electrochimici. Preocupările curente includ extinderea tehnologiei bazate pe cromatografia de gaze, crearea unui mediu mai confortabil prin utilizarea senzorilor de gaz, respectiv măsurarea gazelor și a mirosurilor emise de corpul uman în aplicațiile din domeniul sănătății. [12]

1.1.3. Principiul de funcționare a senzorilor de gaz

Detectarea chimică poate fi gândită ca un proces în două etape: **funcția de recepție** (identificarea substanțelor chimice) și **funcția de transmitere** (traducerea semnalului chimic într-un semnal de ieșire). În timp ce prima este realizată de suprafața fiecărei granule, întreaga microstructură a materialului activ este implicată în cea de-a doua.

Mecanismul exact al detectării de gaze utilizând oxizi metalici este încă controversat, însă captarea electronilor de către moleculele de oxigen și curbarea benzii interzise în sus, indusă de formarea speciilor de oxigen încărcate electric, sunt responsabile de modificarea conductivității în sensul reducerii ei. Reacția speciilor de oxigen cu gazele reducătoare sau adsorbția și înlocuirea competitivă a oxigenului adsorbit de către alte molecule determină scăderea și chiar curbarea în sens invers a benzii interzise, rezultând o creștere a conductivității. [16]

Astfel, principiul de funcționare a senzorilor de gaz se bazează pe detectarea modificărilor de conductivitate suferite de materialul activ. Din moment ce adsorbția gazelor este legată de suprafața materialului, se preferă structurile policristaline, chiar nanocristaline. [17]

Capacitatea de detectare a gazelor este influențată de o serie de factori, printre care mai importanți sunt: **compoziția chimică, microstructura, umiditatea mediului și temperatura de operare.**

1.2. Senzori de gaz pe bază de dioxid de staniu (SnO_2)

1.2.1. Structura SnO_2

Dioxidul de staniu (SnO_2), cunoscut și ca oxid stanic, este format din O și Sn, cel din urmă având starea de oxidare +4. SnO_2 are structură de tip rutil (sistem de cristalizare tetragonal), în care fiecare atom de Sn este înconjurat de șase atomi de O într-o dispunere octaedrică și fiecare atom de O este înconjurat de trei atomi de Sn într-o dispunere plană. [26]

SnO_2 este un semiconductor de tip *n*, cu bandă interzisă largă, de aproximativ 3,6 eV, fiind unul dintre cei mai utilizați semiconductori datorită transparenței, stabilității chimice și a proprietăților mecanice. Conductivitatea SnO_2 pur este asigurată de vacanțele de oxigen care acționează ca donori de electroni. [17]

1.2.2. Îmbunătățirea proprietăților SnO_2 prin dopare

Adăugarea unor componente secundare în compoziția senzorilor de gaz pe bază de oxizi metalici semiconductori este un mijloc de optimizare a proprietăților sistemelor de detectare. Aceste adaosuri pot juca rolul de aditivi sau dopanți. În cazul dopanților, acțiunea se poate manifesta la mai multe niveluri: generarea de poziții active pentru procesele redox, promovarea purtătorilor de sarcină pentru îmbunătățirea conductivității electrice sau controlul mărimii cristalitelor, respectiv inhibarea creșterii granulelor constituente pentru amplificarea sensibilității. În funcție de valență, dopanții pot fi: **donori** sau **acceptori**. [31]

Au fost trecute în revistă câteva exemple de materiale utilizate pentru ajustarea proprietăților SnO_2 , plecând de la sisteme simple (cationi dopanți) și mergând până la

sisteme complexe (codopare, compozite, structuri cu morfologie controlată): **metale nobile, Al și Sb, metale tranziționale, pământuri rare.**

1.2.3. Metode de sinteză a SnO₂

Au fost descrise pe scurt următoarele tehnici: **precipitare, sol-gel, combustie, electrofilare, depunere laser pulsată.**

1.2.4. Dispozitive pe bază de SnO₂

Compania Figaro Engineering Inc. (Japonia) este lider mondial în industria senzorilor de gaz. Majoritatea senzorilor se bazează pe SnO₂, a cărui rezistivitate în prezență de aer proaspăt este foarte mare, scăzând considerabil în urma reacției chimice de reducere a gazelor combustibile, compușilor organici volatili și a multor alora. În ceea ce privește domeniile de utilizare, cele mai importante sunt cele ale siguranței, sănătății, sistemelor de control și instrumentelor de măsură. [12]

Toate dispozitivele comercializate au consum de energie redus, sensibilitate ridicată, durată lungă de viață și cost scăzut, respectiv utilizează un circuit electric simplu.

Câteva dispozitive tipice sunt enumerate mai jos:

- TGS2610 - **senzor de gaze combustibile (GPL);**
- TGS2611 - **senzor de metan (gaz metan);**
- TGS5042 - **senzor de monoxid de carbon (CO);**
- TGS823 - **senzor de vapori de solvenți organici (alcool, vapori de solvenți);**
- TGS2603 - **senzor de contaminanți ai aerului (trimetilamină, metilmercaptan etc.).** [12]

Capitolul 2

Spume de stingere a incendiilor și agresivitatea acestora asupra echipamentelor metalice folosite de pompieri

2.1. Noțiuni generale privind spumele pentru stingerea incendiilor

2.1.1. Clasificări și domenii de utilizare a spumelor

Spuma se folosește pentru stingerea lichidelor combustibile mai ușoare decât apa, depozitate în rezervoare sau scurse pe pământ. Aceasta nu poate fi folosită acolo unde este interzisă prezența apei.

Din punctul de vedere al modului de producere, normele românești clasifică spumele în două categorii: **spumă chimică** și **spumă mecanică** (*grea* sau *ușoară*). O varietate mai recentă de spumă mecanică cu proprietăți speciale este **apa ușoară**.

Clasificarea internațională a spumelor este corelată cu clasele de incendii (A - F). Trebuie menționate **spumele din clasa A** și **spumele din clasa B**, acestea din urmă putând fi **spume sintetice** (se bazează pe surfactanți preparați prin sinteză chimică) sau **spume naturale** (conțin proteine naturale ca agenți de spumare, rezultate în urma unui proces de degradare cu acizi minerali, neutralizare și stabilizare cu substanțe chimice adecvate).

2.1.2. Istoricul dezvoltării spumelor pentru stingerea incendiilor

A. Loran este considerat inventatorul spumei pentru incendii, în 1902. În 1904, acesta și-a patentat invenția și a dezvoltat primul stingător cu spumă (denumită *spumă chimică*), formată dintr-un amestec de două pulberi și apă, respectiv produsă într-un generator de spumă. În anii '40, P.L. Julian a dezvoltat un nou tip de spumă, spuma proteică (denumită *Aerofoam*), ce a permis îmbunătățirea considerabilă a capacității de stingere a incendiilor, precum și reducerea costurilor de producție. La începutul anilor '50, H. Eisner a dezvoltat spumele cu expansiune mare, folosite pentru cazurile de locații extinse. În anii '60, s-au aplicat spumele fluoroproteinice. La mijlocul anilor '60, marina americană a dezvoltat spuma formatoare de film pe bază de apă [120]. La începutul anilor '70, a fost dezvoltat un produs care a rezolvat multe probleme de stingere grave, aplicabil incendiilor care implică alcoolii și solvenți polari.

În 1993, au apărut agenții de umectare (denumiți *apă umedă*), cu proprietăți de răcire superioare, care erau eficienți pentru clasele de incendiu A, B și D, precum și pentru incendiile sub presiune și tridimensionale, care implică atât combustibili bazați pe hidrocarburi, cât și pe solvenți polari. Spuma cu agent de umectare a fost comercializată pentru prima dată sub numele de *Pyrocool*, însă ulterior s-a descoperit că are efecte negative majore asupra surselor de apă, dar și implicațiile asupra mediului. În 2010, s-au înregistrat progrese semnificative în căutarea de substituenți, materializate prin dezvoltarea spumelor fără fluor, cea mai performantă spumă din această categorie fiind comercializată cu numele de *BluFoam*.

Legislațiile din multe țări, inclusiv din Uniunea Europeană [123], interzic anumite componente încorporate într-o serie de concentrate de spumă. Studiile au arătat că acidul perfluorooctansulfonic (PFOS), este un poluant persistent, bioacumulativ și toxic pentru mediul acvatic și terestru [124-127]. De aceea, după 2004 s-a prevăzut înlocuirea acestuia cu surfactanți fluorurați noi.

2.1.3. Spume comerciale pentru stingerea incendiilor

Concentratele de spumă formatoare de filme pe bază de apă (AFFF, *Aqueos Film Forming Foam*) au în compoziție următoarele: agenți de spumare sintetici, solvenți organici, surfactanți cu grupe fluoro, concentrații mici de săruri anorganice și stabilizatori de spumă.

Concentratele Chemguard [147] combină tehnologiile pentru fluorosurfactanți și surfactanți hidrocarbonați în vederea preparării de spume din clasa B, de tipul 3 sau 6 %.

Concentratele Solberg [148] sunt destinate stingerii incendiilor de clasă A și B, fiind generatoare de mai multe tipuri de spume: *FIRE-BRAKE* pentru clasa A, *RE-HEALING*, *ARCTIC* și *SOLBERG HIGH-EXPANSION* pentru clasa B.

Concentratele LCF (Langchao Fire Technology) [149] pentru spumă fluoroproteică de tipul *FP 3 %* și *FP 6 %* se aplica pentru incendii de clasă B; acestea conțin componentul fluoroproteic hidrolizat și fluorosurfactant.

Concentratele Ansul [150] conțin cantități de fluorosurfactant sintetic, dar în concentrație mult mai mică.

Concentratele Angus Fire [151] sunt recomandate în special pentru incendii cu hidrocarburi lichide, spuma produsă fiind foarte compactă și densă.

Concentratele Capstone și Forafac [152] înlocuiesc acidul perfluorooctansulfonic (PFOS) și sunt fabricate sub diferite denumiri: *1157*, *1157*, *1183* etc.

Concentratele Profoam [153, 154] sunt livrate în diferite sortimente: *Profoam 806*, *Centrifoam 906*, *Fluorfoam 906*, *Filmfoam 836* și *Filmfoam 916*.

2.2. Coroziunea materialelor pentru echipamentele de stingere a incendiilor

2.2.1. Mecanismul coroziunii și forme de coroziune

Concentratele de spumă pentru combaterea incendiilor se păstrează în vasele de oțel ale autospeciialelor utilizate pentru a stinge efectiv incendiile de combustibil. În cazul oțelurilor carbon, spuma este totuși corozivă și poate găuri pereții rezervorului, găurile rezultate necesitând costuri pentru astuparea lor prin sudură. Ca urmare, în multe cazuri, aliajele de aluminiu înlocuiesc oțelurile în echipamentele utilizate de pompieri [172-177].

Publicația din referința [183] descrie și exemplifică diferite tipuri de coroziune: coroziune uniformă, coroziune galvanică, coroziune de tip pitting, coroziune în crevase, coroziune prin dizolvare selectivă, coroziune - eroziune, fisurare sub tensiune, coroziune intergranulară.

2.2.2. Efectele coroziunii în instalațiile pentru stingerea incendiilor

Coroziunea în extinctoare de folosință uzuală. Au existat cazuri în care coroziunea localizată în partea inferioară a stingătorului de incendiu a fost suficient de avansată încât acesta s-a fisurat în momentul activării, iar piesele rupte s-au răspândit, rănind uneori persoanele din vecinătate [178].

Coroziunea în diferitele tipuri de aspersoare (sisteme *sprinkler*). Corodarea internă într-o instalație de stropire poate determina blocarea parțială sau completă, reducându-se astfel capacitatea de curgere a apei. De asemenea, poate conduce la deteriorarea conductelor și a fittingurilor. În majoritatea cazurilor, coroziunea sistemului este cauzată de prezenței apei și a aerului în interior. Diminuarea corodării sistemului se poate face prin umplere cu azot comprimat în loc de aer. Considerând țevile din oțel carbon sudate [170, 181], coroziunea este preferențială la cusătura de sudură. În toate instalațiile se întâlnește și coroziunea microbiologică deoarece microorganismele sunt omniprezente.

Coroziunea în instalații cu formare exterioară de spumă. În practica stingerii incendiilor din țara noastră, apa și spuma sunt livrate prin-un lanț hidraulic care începe cu

pompele centrifuge, continuă cu rolele de furtun și se termină cu duzele [168]. Furtunurile sunt conectate la pompe sau la hidranți prin intermediul racordurilor. Pompierii români folosesc așa-numitele racorduri de tip *Storz*, fabricate din aliaj *AlSi5Cu1Mg* turnat sub presiune. Recent, au fost dezvoltate noi modele de duze (de tip spray), cu caracteristici superioare celor standard [188].

Studii de coroziune în agenți de ignifugare (retardanți). O categorie specială de lichide implicate în prevenirea producerii incendiilor o reprezintă agenții de ignifugare. Substanțele ignifuge pot provoca o coroziune excesivă asupra containerelor de stocare, a recipientelor de preparare a spumei, precum și a elicopterelor sau avioanelor care o împrăștie pe spații mari.

PARTEA II. CONTRIBUȚII PROPRII

Capitolul 3

Pulberi de SnO₂ pentru senzori de gaz

3.1. Introducere

SnO₂ este utilizat rar în forma sa pură, în general fiind asociat cu impurități sau dopanți. În detectarea gazelor, acești aditivi măresc sensibilitatea și selectivitatea pentru anumite gaze [29]. Mai mult, acest oxid a fost obținut în diferite forme morfologice, de la corp masiv [211] la filme subțiri [36, 212], de la structuri unidimensionale [60, 213] la structuri zerodimensionale [75, 214, 215]. Trecând la sinteză, metodele chimice în soluție prezintă câteva avantaje față de cele convenționale, oferind un bun control al stoechiometriei, purității, omogenității și morfologiei, în timp ce reduc în mod semnificativ temperatura de procesare [202, 203, 216]. Din această categorie pot fi menționate metodele precipitării [217, 218], sol-gel [219], hidrotermală [220], combustiei [75] și pirolizei [221].

3.2. Pulberi de SnO₂ preparate prin metode chimice în soluție

3.2.1. Partea experimentală

Procedura precipitării a fost desfășurată în condiții bazice, ceea ce a condus la precipitarea ionilor Sn²⁺ din soluția obținută prin dizolvarea cantității necesare de SnCl₂·2H₂O într-un volum minim de apă distilată. Pentru metoda sol-gel, precipitatul alb a fost dizolvat în acid acetic glacial apoi a fost adăugat etilenglicol în soluție pentru a asigura formarea de complecși de staniu. În final, metoda Pechini a fost realizată pornind de la o soluție de SnCl₂·2H₂O în etilenglicol, în care a fost adăugată o cantitate de acid citric; prin esterificare a fost obținut un precursor de tip rășină, care a fost ulterior ars. Trecând la tehnica hidrotermală, aceasta a debutat cu prepararea unei soluții de SnCl₄·5H₂O în apă distilată, aceasta fiind apoi supusă procesului de autoclavizare, fie ca atare, fie cu diferite adaosuri. [224, 225]

3.2.2. Rezultate și discuții

Analizele termice efectuate pe materialele intermediare obținute prin cele trei metode chimice în soluție abordate au permis stabilirea temperaturilor de calcinare: 400 °C pentru metoda precipitării, 500 °C pentru metoda sol-gel și 800 °C pentru metoda Pechini.

Probele calcinate conțin SnO₂ cu simetrie tetragonală, cu excepția pulberii preparate prin tehnica Pechini, în cazul căreia este prezentă o cantitate mică de fază secundară.

În cazul metodei precipitării, pulberea calcinată constă din particule cvasisferice sau poliedrale cu dimensiuni de la câțiva nm la zeci de nm, dar și câteva particule cu formă prismatică. Pulberea derivată din gel prezintă particule într-un interval dimensional larg: particule sferice fine cu dimensiuni sub 10 nm, particule cvasisferice sau poliedrale medii cu dimensiuni sub 1 μm și particule micronice neregulate mari. În cel de-al treilea caz, particulele din pulberea calcinată sunt mai rotunjite și uniforme în dimensiune, cu un

diametru mediu de 80 nm, în timp ce faza minoritară dantelată și pufoasă poate fi asociată cu faza secundară.

Figura 3.4 prezintă curbele specifice înregistrate cu ajutorul unui granulometru cu laser, utilizând apa ca mediu de dispersie. Frația granulometrică fină, cu dimensiuni sub 1 μm , este evidențiată atât pentru metoda precipitării, cât și pentru cea sol-gel, în timp ce benzile situate la dimensiuni de particule mai mari pot fi atribuite prezenței agregatelor care nu au putut fi separate prin ultrasonare. Trecând la tehnica Pechini, majoritatea particulelor pare să fie plasată la aproximativ 100 μm ; acest lucru înseamnă că particulele individuale sunt puternic adunate sub formă de aglomerări compacte, ca o consecință a temperaturii de calcinare ridicată.

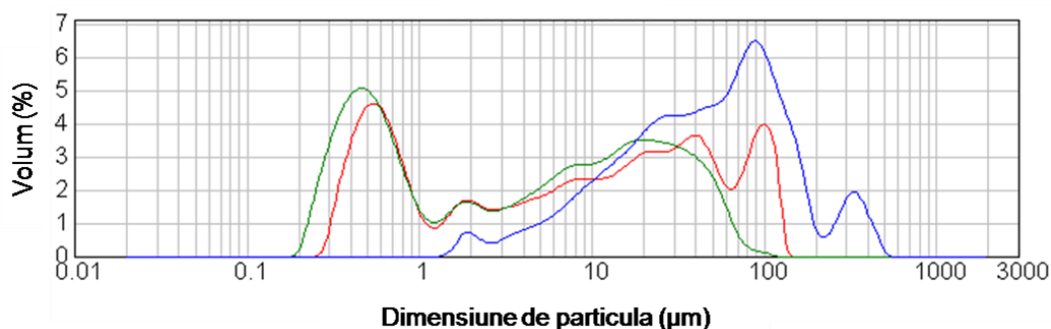
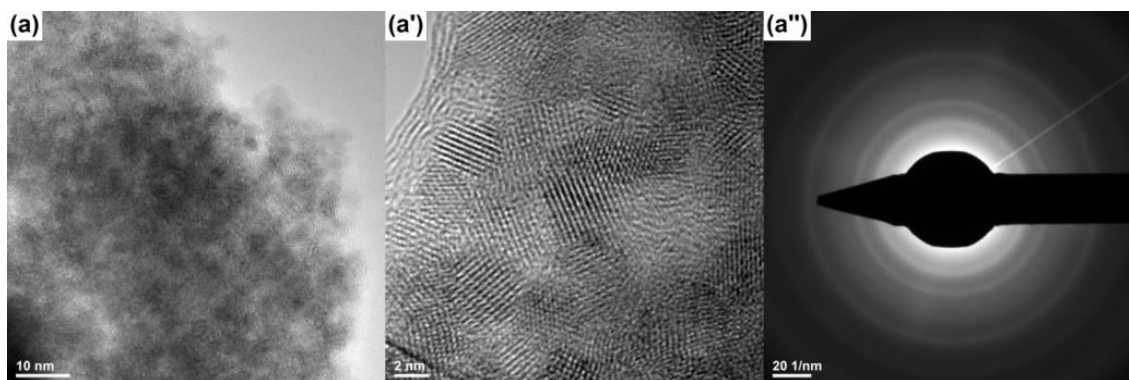


Figura 3.4. Curbele de distribuție după dimensiune a particulelor pentru pulberile de SnO_2 sintetizate prin diferite metode chimice în soluție (roșu - precipitare, verde - sol-gel, albastru - Pechini).

În ceea ce privește metoda hidrotermală, pulberile conțin aceeași fază cristalină, dar cu cristalite de dimensiuni mici. Pentru o caracterizare mai detaliată a pulberilor discutate anterior, s-a utilizat tehnica TEM asociată cu difracția de electroni (Figura 3.7). Imaginile TEM relevă existența unor aglomerări de dimensiuni mari, pe când imaginile HRTEM pun în evidență cristalite cu diametru de câțiva nm. De asemenea, analizele de difracție de electroni sunt specifice pentru un material policristalin.



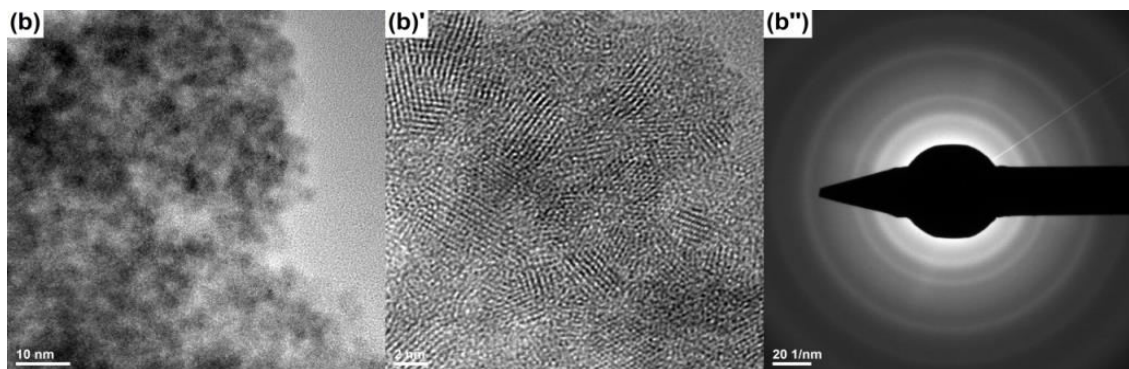


Figura 3.7. Imagini TEM și HRTEM, respectiv analizele de difracție de electroni pentru pulberile de SnO₂ sintetizate prin metoda hidrotermală: ht3 (a, a' și a'') și ht4 (b, b' și b'').

3.3. Pulberi de SnO₂ dopat cu La³⁺ sau V⁵⁺

3.3.1. Partea experimentală

Pulberile de SnO₂ au fost preparate prin metoda precipitării. SnCl₂·2H₂O a fost dozată și dizolvată într-un volum minim de apă distilată. La această soluție clară a fost adăugată soluția de dopant obținută prin solubilizarea La₂O₃ sau NH₄VO₃ în acid clorhidric, astfel încât să se asigure o concentrație a dopantului de 0,5, 1,0 sau 2,0 %grav. După omogenizare, pH-ul a fost modificat la valori bazice, ceea ce a condus la precipitarea ionilor Sn²⁺ [227]. Suspensia rezultată a fost filtrată, iar precipitatul alb a fost colectat, spălat, uscat și calcinat. [226]

3.3.2. Rezultate și discuții

Analiza termică a validat o temperatură de calcinare de 400 °C. Analizele de difracție de raze X pentru pulberile calcinate (Figura 3.9) demonstrează formarea compusului SnO₂ cu structură tetragonală. Numai pentru concentrațiile ridicate de dopant apar câteva maxime suplimentare, ceea ce poate fi explicat pe baza unei concentrații ridicate de dopant ce nu a putut fi integral înglobată în rețeaua cristalină.

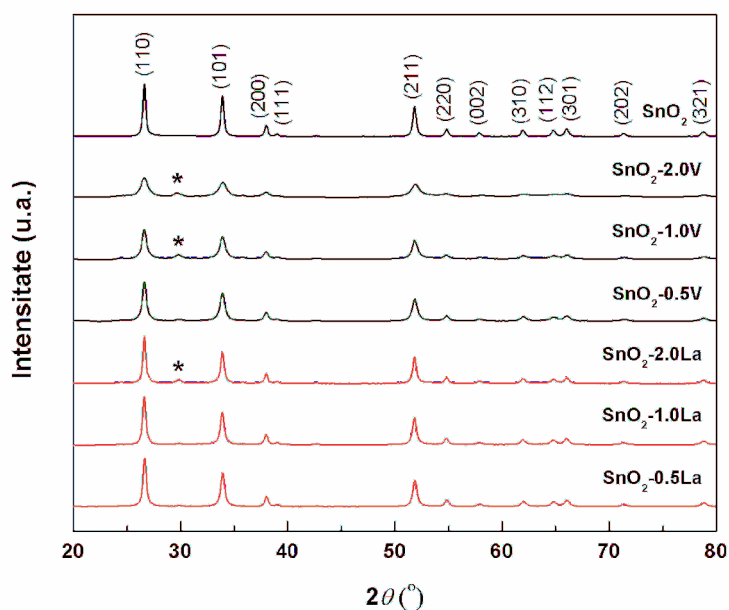


Figura 3.9. Analizele de difracție a razelor X pentru pulberile de SnO₂ calcinate. * indică faze secundare.

Pulberile constau din agregate cu diferite dimensiuni, tipice pentru metoda precipitării. Particulele individuale sunt cvasisferice sau poliedrale, cu dimensiuni de la câțiva nm până la zeci de nm. În ceea ce privește influența dopantului asupra proprietăților morfologice ale pulberilor de SnO₂, lantanul determină obținerea unor particule mai mari și mai rugoase, în timp ce vanadiul nu afectează forma și mărimea particulelor.

Pornind de la spectrele în UV-Viz ale pulberilor calcinate și folosind reprezentările grafice Kubelka-Munk, au fost extrase valorile benzii interzise, fiind afișate în Tabelul 3.2. Pulberile dopate prezintă o deplasare la stânga a benzii interzise, adică o reducere a benzii interzise ca o consecință a penetrării dopantului în rețeaua cristalină. De asemenea, este evident că vanadiul are o influență mai puternică, cu alte cuvinte o scădere semnificativă a benzii interzise chiar și pentru o concentrație scăzută a dopantului.

Tabelul 3.2. Valorile dimensiunii medii a cristalitelor și ale benzii interzise pentru pulberile de SnO₂ calcinate.

Nr. crt.	Dopant	Concentrație (%grav)	Dimensiune medie a cristalitelor (nm)	Bandă interzisă (eV)
1	-	-	53	3,55
2	La ³⁺	0,5	46	3,10
3		1,0	47	3,02
4		2,0	54	2,86
5	V ⁵⁺	0,5	36	2,98
6		1,0	32	2,82
7		2,0	21	2,78

Capitolul 4

Ceramici pe bază de SnO₂ pentru senzori de gaz

4.1. Introducere

Au fost utilizate multe metode de fabricare pentru producerea de senzori de gaz pe bază de oxid metalic semiconductor, dar abordările convenționale rămân cele mai îmbrățișate la nivel industrial, chiar dacă presupun temperaturi ridicate de procesare [248]. Cu toate acestea, tehnicile hibride sau neconvenționale au câștigat teren în ultimul timp, arătându-și potențialul imens în ceea ce privește optimizarea proprietăților de material [245, 246, 249].

4.2. Partea experimentală

Ceramicile pe bază de SnO₂ pur și dopat au fost obținute din pulberi preparate prin metoda precipitării. La³⁺ și V⁵⁺ au fost utilizați ca dopanți, proporțiile selectate pentru oxizii corespondenți fiind de 0,5, 1,0 sau 2,0 %grav. Pulberile calcinate au fost presate uniaxial în discuri și apoi sinterizate la 1300, 1400 sau 1500 °C. [255]

4.3. Rezultate și discuții

Dintre proprietățile ceramice, parametrul cel mai reprezentativ este densitatea relativă. Prezența La³⁺ în orice proporție provoacă o scădere accentuată a densității relative. În cazul V⁵⁺, tendința se schimbă, adică scăderea densității relative, generată de o cantitate mică de dopant, este urmată de o creștere pronunțată pentru cantități mai mari de cationi străini. Pentru ambii dopanți, se înregistrează un minimum de proprietate pentru concentrația de 0,5 %grav.

Toate specițiile constau din SnO₂ cu structură tetragonală. În plus, pentru temperaturile de sinterizare mai ridicate și mai ales pentru conținutul mai mare de La³⁺, se poate observa apariția unei faze secundare (La₂Sn₂O₇). Comparând rezultatele curente cu cele raportate pentru pulberile de SnO₂ dopat [226], se poate afirma că tratamentul termic a determinat încorporarea totală a conținutului de V⁵⁺ în rețeaua cristalină, în timp ce efectul a fost complet opus în cazul La³⁺, generându-se o fază bogată în lantan separată.

Evoluția pulberilor nanometrice sintetizate prin metoda precipitării este către corpuri densificate constituite din granule poliedrale cu muchii și colțuri rotunjite și dimensiuni de până la mai mult de 10 μm. În general, creșterea temperaturii de procesare favorizează creșterea granulară și reducerea porozității. Mai mult, faza suplimentară se regăsește sub formă de particule rotunde și mici dispersate pe suprafața granulelor mai mari de SnO₂. Creșterea concentrației de La³⁺ este însoțită de apariția de mai multă fază secundară, ce formează o arhitectură dantelată ca urmare a conectării granulelor la scală mare. V⁵⁺ afectează, în principal, dimensiunea granulelor ceramicilor pe bază de SnO₂ dopat cu 0,5 sau 1,0 %grav, conducând chiar la granule de zece ori mai mari, în timp ce în cazul unui conținut de 2,0 %grav, forma este, de asemenea, schimbată în granule mai alungite.

Sensibilitatea la gaze a materialelor pure și dopate obținute a fost evaluată pentru două medii diferite: metan și vapori de alcool izopropilic. Pentru a elimina influența dimensiunii și a formei corpurilor, rezistența electrică a fost înregistrată atât în absența, cât

și în prezența contaminanților, după care a fost calculată sensibilitatea. Ceramicile dopate cu La^{3+} nu par a fi foarte sensibile la metan (Figura 4.7a), dar în cazul vaporilor de alcool izopropilic, se atinge o sensibilitate maximă pentru concentrația de 1,0 %grav (Figura 4.7b).

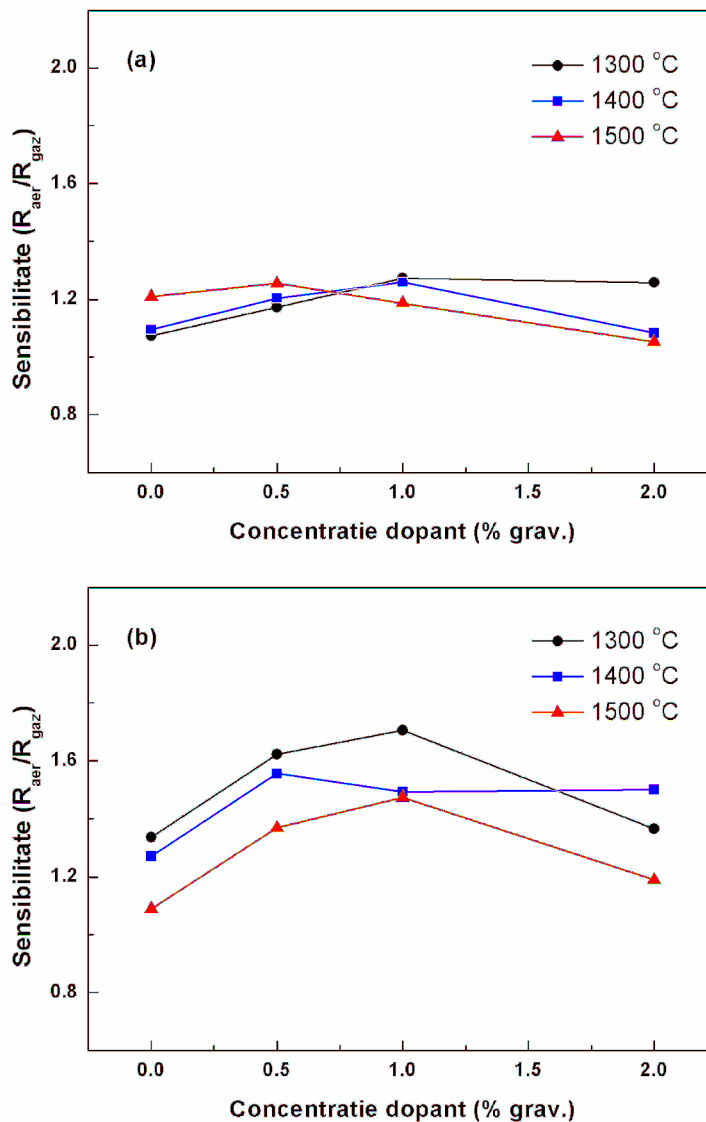


Figura 4.7. Variația sensibilității la metan (a) și vapori de alcool izopropilic (b) a ceramicilor pe bază de SnO_2 în funcție de temperatura de sinterizare și cantitatea de dopant La^{3+} .

Utilizarea V^{5+} ca dopant pentru SnO_2 îi crește sensibilitatea la metan, cel mai bun comportament fiind observat tot pentru proporția de 1,0 %grav (Figura 4.8a), față de expunerea la vapori de alcool izopropilic, când dopajul cu 0,5 %grav asigură rezultate optime (Figura 4.8b).

Analizând implicațiile temperaturii de sinterizare pentru toate cazurile discutate, este evident că o valoare mai mare pentru acest parametru nu este recomandată deoarece implică în mod natural a densificare mai bună, fenomen care are efecte negative asupra suprafeței active a senzorului.

Din rezultatele anterioare, este de subliniat faptul că prin dopare se poate ajusta nu numai sensibilitatea, ci și selectivitatea senzorilor pe bază de SnO_2 .

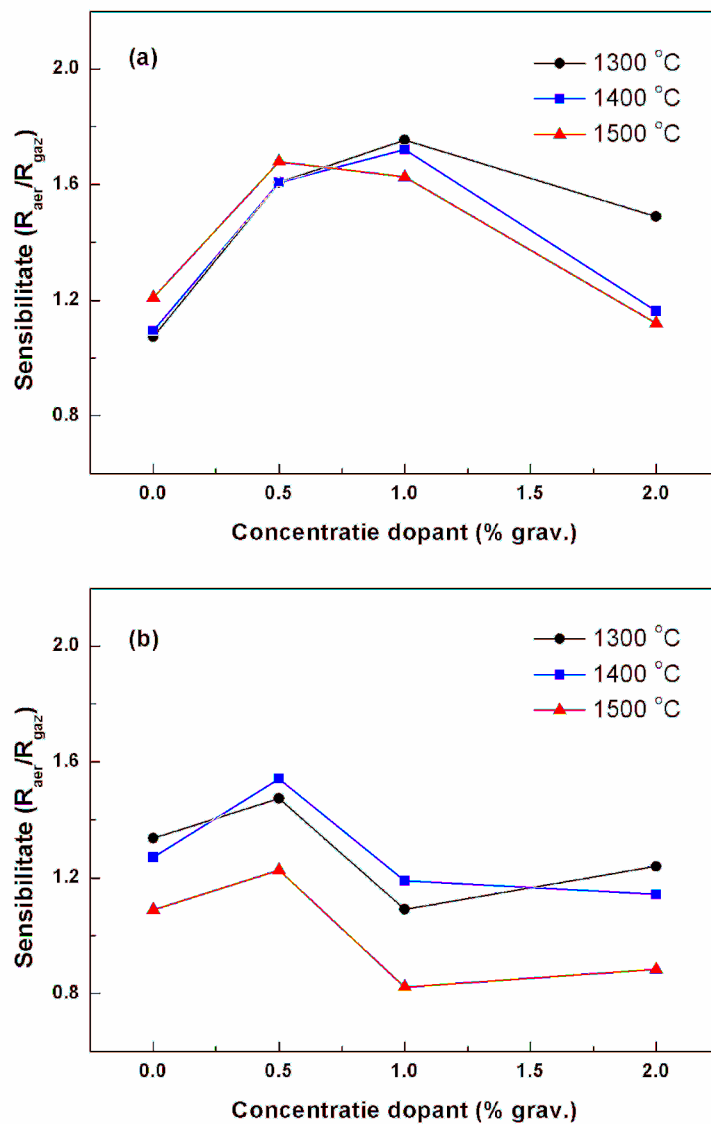


Figura 4.8. Variația sensibilității la metan (a) și vapori de alcool izopropilic (b) a ceramicilor pe bază de SnO₂ în funcție de temperatura de sinterizare și cantitatea de dopant V⁵⁺.

Capitolul 5

Fibre de SnO₂ electrofilate: Proprietăți morfologice și optice

5.1. Introducere

Sinteza de materiale unidimensionale pe bază de SnO₂ a fost realizată în special prin tehnica electrofilării [78, 262-264, 267-269, 271, 272, 278], care este o abordare simplă, versatilă și ecologică pentru fabricarea de fibre polimerice sau anorganice [279]. Pentru prepararea structurilor de SnO₂ au fost folosiți mai mulți polimeri purtători, precum: polivinilpirolidonă [263, 265, 267, 269, 271, 272, 278], alcool polivinilic [264], poliacrilonitril [280], acetat de polivinil [281].

5.2. Partea experimentală

Fibrele de SnO₂ au fost preparate prin tehnica electrofilării, folosind SnCl₂·2H₂O, polivinilpirolidonă și N,N-dimetilformamidă pentru pregătirea soluției precursorare. După optimizarea condițiilor de electrofilare, au fost alese următoarele valori: debit de alimentare 0,5 mL/h, tensiune aplicată 15 kV și distanță de lucru 15 cm. Următorul pas a constat în calcinarea probelor electrofilate pentru a determina eliminarea componentelor organice, precum și nucleerea și creșterea cristalelor de SnO₂. Parametrii de tratament termic au fost: viteză de încălzire 1 sau 10 °C/min, temperatură maximă 500, 700 sau 900 °C și palier 2 h la temperaturile menționate. [282]

5.3. Rezultate și discuții

Analiza termică realizată pe fibrele precursorare (Figura 5.1) a indicat că temperatura minimă la care fibrele electrofilate trebuie calcinate este de 500 °C.

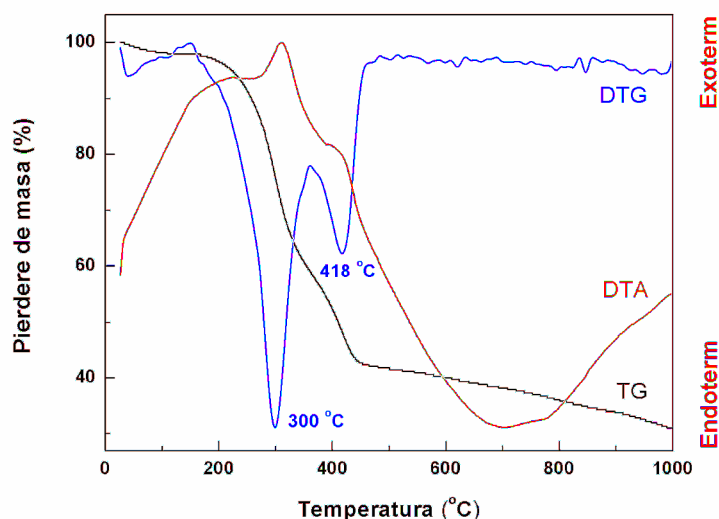


Figura 5.1. Analiza termică pe fibrele electrofilate: analiză termogravimetrică (TG), derivata analizei termogravimetrice în raport cu timpul (DTA) și analiză termică diferențială (DTA).

Structurile unidimensionale precursorare sunt depuse aleator pe substrat, sub formă de plasă neșesută, și prezintă o grosime uniformă pe întreaga lungime, grosimea medie fiind estimată la aproximativ 400 nm, în timp ce lungimea poate ajunge chiar și la sute de nm. Procesul termic a permis obținerea de SnO₂ cu structură cristalină de tip rutil ca fază unică.

S-a observat o reducere cu aproximativ 25 % a diametrului pentru toate probele, explicată pe baza combustiei părții organice, în timp ce uniformitatea dimensională este menținută. Procesele de nucleere, creștere și densificare a fazei oxidice sunt guvernate de legi diferite, în funcție de temperatura de calcinare și viteza de încălzire. Pentru 1 °C/min (Figura 5.4), fibrele sunt formate din granule cvasisferice, a căror dimensiune medie crește cu creșterea temperaturii de la mai puțin de 20 nm (500 °C) până la aproximativ 40 nm (700 °C) și 50 nm (900 °C). Mai mult, se poate constata o creștere a porozității.

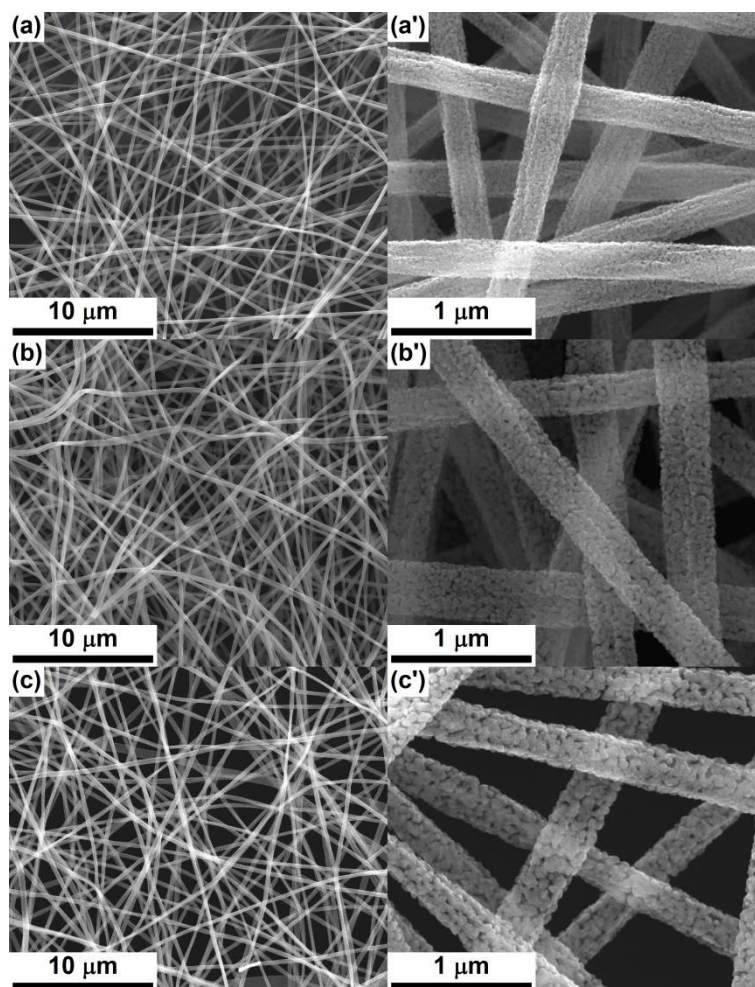


Figura 5.4. Imagini SEM ale fibrelor de SnO₂ calcinate la: 500 °C (a și a'), 700 °C (b și b') și 900 °C (c și c'), pentru viteza de încălzire de 1 °C/min.

Accelerarea încălzirii (10 °C/min) determină modificări importante în ceea ce privește morfologia, respectiv o fragilitate pronunțată a fibrelor de SnO₂, în special pentru temperatura de calcinare de 500 °C. Creșterea temperaturii la 700 sau 900 °C are un efect pozitiv asupra structurii de rezistență a fibrelor, astfel încât cazurile de rupere a materialului sunt mai puține sau chiar inexistente. O viteză de încălzire mai mare inhibă creșterea granulară, dimensiunea medie fiind sub 20 nm pentru 500 °C, în jur de 30 nm pentru 700 °C și 40 nm pentru 900 °C.

Pornind de la spectrele în UV-Viz ale fibrelor calcinate și folosind reprezentările grafice Kubelka-Munk, au fost extrase valorile benzii interzise, iar rezultatele sunt prezentate în Figura 5.8. Lățimea benzii interzise crește cu creșterea temperaturii de calcinare datorită unei îmbunătățiri preconizate a ordonării rețelei cristaline, însoțită de o reducere a concentrației de defecte. Mai mult, o viteză de încălzire scăzută determină valori ale benzii interzise mai mici, în corelație cu evoluția materialului din punct de vedere structural și ceramic. Ținând cont de tendința dimensiunii medii a cristalitelor și a granulelor cu condițiile de procesare, deplasarea benzii interzise ar putea fi atribuită unui efect de dimensiune [205].

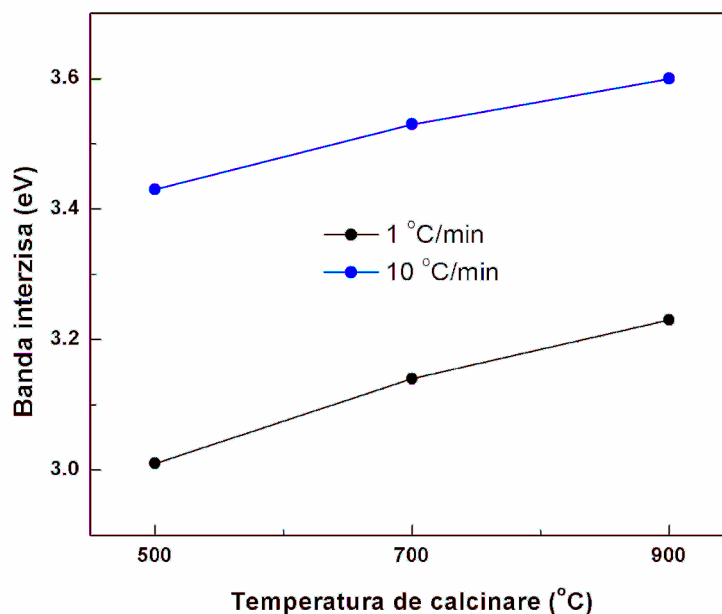


Figura 5.8. Variația valorilor benzii interzise în funcție de temperatura și viteza de încălzire la calcinare pentru fibrele de SnO₂.

Capitolul 6

Evaluarea corozivității concentratelor de spumă folosite la stingerea incendiilor prin imersare de lungă durată a materialelor metalice

6.1. Introducere

A fost luată în discuție coroziunea materialelor din componența autospecialelor de stins incendii cu spumă de eficacitate mare. Problemele de coroziune în lucrul cu spuma pot să apară la o gamă largă de dispozitive complexe, la care se adaugă sistemele de stocare și transport.

6.2. Descrierea instalației pentru spumă și a condițiilor de funcționare

6.2.1. Instalația pentru producerea spumei

În toate cazurile, instalațiile pentru producerea spumei mecanice au rolul de amestecare a concentratului cu aer și apă și asigură o concentrație de 2 - 5 ‰ a concentratului în spuma rezultată. Datorită eficienței de stingere mult îmbunătățite, focul poate fi stins mai rapid, poate fi controlat un câmp mai mare de foc, iar daunele provocate de spumă și poluarea mediului sunt limitate.

Caracteristicile instalației standard în România, pentru formarea și pulverizarea spumei, sunt:

- debitul de apă refulată prin generator - 1000 L/min;
- consumul nominal de spumogen lichid - 240 L/min;
- debitul nominal de spumă realizată utilizând șase țevi generatoare de tip B - 30 m³/min.

6.2.2. Caracteristicile concentratelor de spumă studiate

Concentratele de spumă folosite în determinările experimentale sunt sortimentele 6 ‰ P *Profoam 806* [153] și *Fomtec P 6 ‰* [154], care se folosesc în mod curent în unitățile pentru stingerea incendiilor din România. Ambele spumogene produc spumă prin amestecarea de 6 părți volumetrică concentrat cu 94 părți volumetrică apă. Produsele 6 ‰ P *Profoam 806* și *Fomtec P 6 ‰* sunt destinate combaterii incendiilor de clasă B, ale unor lichide sau solide inflamabile. Ambele lichide sunt concentrate proteice obținute din amestecuri foarte atent controlate de proteine hidrolizate, amplificatori de spumare, adaosuri pentru micșorarea temperaturii de îngheț, stabilizatori și conservanți. Au culoarea maro închis, sunt mai grele decât apa, cu vâscozitate mai mare decât apa și au un punct de îngheț mai mic de -13 °C. pH-ul măsurat a fost între 9 și 10, mai alcalin decât cel furnizat de companii. Produsele de tip 6 ‰ P sunt netoxice și biodegradabile.

În general, companiile producătoare nu furnizează compozițiile chimice ale concentratelor de spumă, astfel că datele pentru cei doi reprezentanți studiați au fost colectate cu dificultate.

6.2.3. Selectarea și pregătirea materialelor metalice în vederea testelor de coroziune în concentratele de spumă

Pentru experimente, dintre materialele metalice implicate în prepararea spumei, au fost selectate *aliajul de aluminiu*, material prelevat de la duze sau racordurile Storz pentru

furtunuri, respectiv *oțelul carbon*, din care sunt confecționați pereții rezervoarelor de spumogen și conductele metalice. Pregătirea metalografică a probelor s-a efectuat conform procedurilor uzuale: polizare, spălare, uscare și izolare cu rășină epoxidică.

Rezultatele proprii pentru probele din aliajul de aluminiu arată că principalele elemente de aliere sunt siliciul, cuprul, fierul și magneziul, materialul folosit pentru testări fiind apropiat de aliajul de aluminiu *AlSi5Cu1Mg* [173].

Oțelul cu conținut scăzut de carbon *OL 42.2 k* este un oțel de uz general pentru construcții. Experimentele proprii privind compoziția chimică a oțelului carbon arată că principalele elemente de aliere sunt carbonul și manganul. Pe de altă parte, neomogenitatea în masa oțelului este ilustrată de prezența unor incluziuni insolubile, care conțin oxizi metalici, în principal oxizi de aluminiu și calciu.

6.3. Studii gravimetrice privind coroziunea aliajului de aluminiu și a oțelului carbon în concentratele de spumă

Măsurătorile gravimetrice ale vitezei de coroziune au fost efectuate prin imersie în fiecare din cele două concentrate spumogene pentru diferite perioade de timp, de până la 348 zile. Viteza de coroziune au fost estimată prin intermediul indicelui gravimetric (k_g), respectiv a indicelui de penetrare (CR). Testele preliminare pentru probele profilate din aliaj de aluminiu au arătat că acest tip de determinări sunt foarte dificil de interpretat din cauza complexității formei piesei, care conduce la o îndepărtare dificilă și nesigură a produșilor de coroziune prin simplă spălare.

Tabelele 6.15 și 6.16 cuprind valorile obținute pentru cei doi parametri. Valorile lui k_g pentru aliajul de aluminiu sunt nerelevante și incerte, în sensul că sunt foarte diferite pentru probe identice după șapte zile de imersare, iar după 14 zile, numai la una din probe se obține scăderea în greutate. În ansamblu, se poate considera că procesul de coroziune avansează în timp și, deci, indicele gravimetric și indicele de penetrare au tendința de creștere, indicând clar o instabilitate a aliajului de aluminiu în contact cu concentratul de spumă. Astfel, se poate considera că valoarea relativ mare a indicelui de penetrare (0,68 mm/an) demonstrează agresivitatea concentratului asupra pieselor din aliaj de aluminiu de la duze sau racorduri Storz.

Tabelul 6.15. Indicele gravimetric integral (cumulativ) de coroziune (k_g) pentru aliajul de aluminiu, în concentratul de spumă *Foamtec P 6 %*. În paranteză este indicele de penetrare (CR).

Probă din aliaj de aluminiu	$k_g \cdot 10^2$ ($g/m^2 h$) după diferiți timpi de imersare	
	În paranteză: CR (mm/an)	
	7 zile (168 h)	14 zile (336 h)
1	0,54 (0,0175 mm/an)	21,07 (0.6836 mm/an)
2	0,10 (0,0324 mm/an)	33,04 (*creștere în greutate)
3	0,77 (0,0245 mm/an)	29,09 (*creștere în greutate)

Datele obținute pentru oțelul carbon sunt de încredere și reproductibile. În cazul probelor imersate în concentratul *Foamtec P 6 %*, coroziunea se intensifică în special în perioadele de sfârșit de imersie, în timp ce în *6 % P Profoam 806*, coroziunea are o viteză relativ uniformă. Viteza de coroziune crește semnificativ cu timpul; acest lucru se poate explica pe baza formării de compuși complecși cu proteine, care pot cataliza procesul de coroziune. Acești compuși pot rămâne sau se pot desprinde de pe suprafață, astfel încât stratul nu protejează.

Tabelul 6.16. Indicele gravimetric integral (cumulativ) de coroziune (k_g) pentru oțelul carbon în concentratele de spumă. În paranteză este indicele de penetrare (CR).

Probă din oțel carbon	$k_g \cdot 10^2$ ($g/m^2 h$) după diferiți timpi de imersare				
	În paranteză: CR (mm/an)				
	29 zile (696 h)	63 zile (1512 h)	81 zile (1944 h)	232 zile (5568 h)	348 zile (8352 h)
Concentrat Foamtec P 6 %					
1	1,063 (0,0118)	1,347 (0,0150)	1,366 (0,0152)	1,246 și 1,182* (0,0139) și (0,0132)	1,234 (0,0138)
2	1,106 (0,0123)	1,329 (0,0148)	1,335 (0,0149)	1,415 (0,0158)	1,530 (0,0171)
3	1,480 (0,0165)	1,774 (0,0198)	1,765 (0,0197)	2,320 (0,0258)	2,331 (0,0259)
Concentrat 6 % P Profoam 806					
4	2,989 (0,0333)	4,001 (0,0446)	4,760 (0,0530)	3,622 și 3,011* (0,0404) și (0,0333)	4,252 (0,0474)
5	3,666 (0,0409)	5,831 (0,0650)	5,960 (0,0664)	4,664 și 3,968* (0,0520) și (0,0442)	5,075 (0,0566)
6	3,088 (0,0344)	4,121 (0,0459)	4,797 (0,0535)	3,793 și 3,254* (0,0423) și (0,0363)	4,411 (0,0492)

* Indicele gravimetric diferențial calculat pentru perioada doar între 81 și 232 zile

6.4. Caracterizare morfologică și compozițională

6.4.1. Caracterizarea suprafeței aliajului de aluminiu după testele de coroziune

Analiza morfologică realizată pe probele inițiale de aliaj de aluminiu ilustrează dispunerea interdendritică a siliciului în soluția solidă pe bază de aluminiu, precum și existența unor compuși insolubili pe bază de fier cu morfologie aciculară sau poliedrală.

O comparație între morfologia celor două probe (proba 1 și proba 2) din aliaj de aluminiu înainte și după testul de coroziune prin imersare timp de 348 h în concentratul 6 % P Profoam 806 este prezentată în Figura 6.8. Se observă foarte clar stratul de produși de coroziune care acoperă suprafața metalică și faptul că există discontinuități (fisuri), ceea ce sugerează lipsa de aderență pe materialul suport. Din punctul de vedere al protecției anticorozive, acest fapt este un neajuns, însemnând că produșii de coroziune nu protejează.

Din compararea compozițiilor elementale obținute pe suprafața aliajului de aluminiu inițial, respectiv pe suprafața expusă atacului coroziv al concentratului de spumă, au fost identificate schimbări în toate concentrațiile elementelor constituențe.

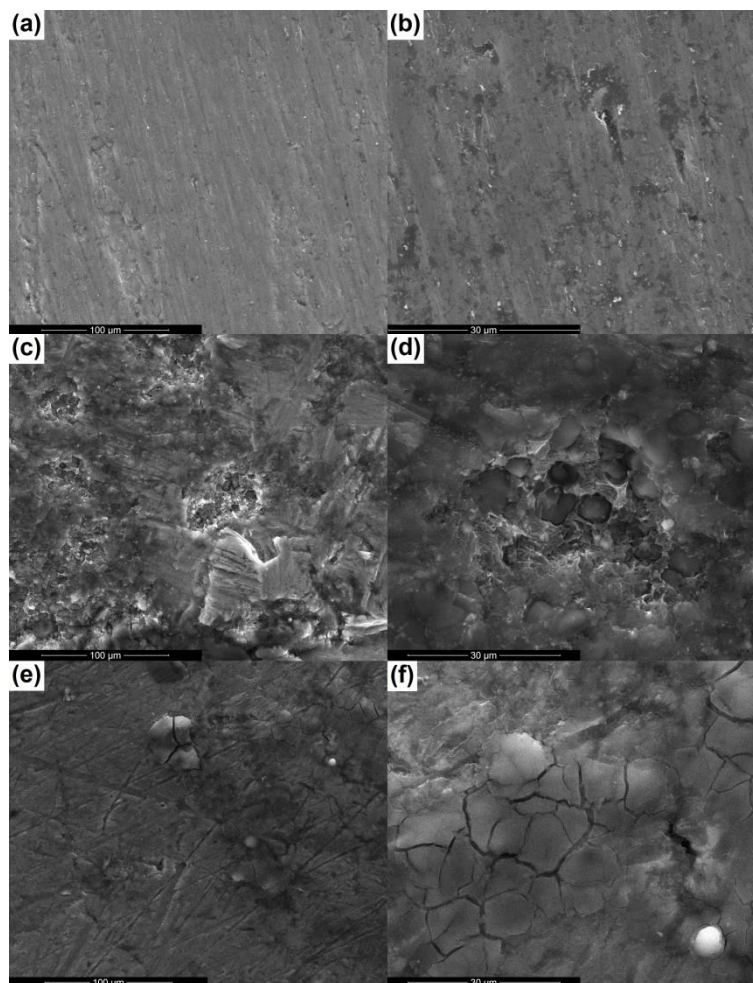


Figura 6.8. Imagini SEM ale aliajului de aluminiu înainte și după imersare 348 h, în concentratul 6 % P Profoam 806: proba martor (a și b), proba corodată 1 (c și d) și proba corodată 2 (e și f).

6.4.2. Caracterizarea suprafeței oțelului carbon după teste de coroziune

Microstructura oțelului carbon înainte de testul la coroziune prezintă o omogenitate relativ bună, cu excepția unui agregat prezent în zona analizată, care poate fi o incluziune de compus intermetalic.

Probele de oțel carbon imersate în concentratul *Foamtec P 6 %* o perioadă lungă de timp sunt acoperite cu un film necompact, cu numeroase întreruperi ale acoperirii, care constituie zone pentru penetrarea continuă a lichidului agresiv către suprafața metalică, urmată de corodare intensă. Figura 6.14 arată cum s-a produs atacul distructiv în interiorul masei de oțel carbon, vizibil după îndepărtarea produșilor de coroziune; la mărimi mari se decelează caverne circulare și șanțuri în masa probei, toate aceste forme fiind rezultatul unei coroziuni localizate.

Comparând produșii de coroziune colectați de pe suprafața pieselor testate cu compoziția inițială a oțelului carbon, se poate constata modul în care se modifică concentrațiile elementelor de aliere, dar și apariția unor elemente nemetalice specifice compușilor de tip oxizi/hidroxizi sau săruri. De asemenea, produșii de coroziune nu sunt cristalini, singura fază identificată pe baza planelor cristaline fiind NaCl.

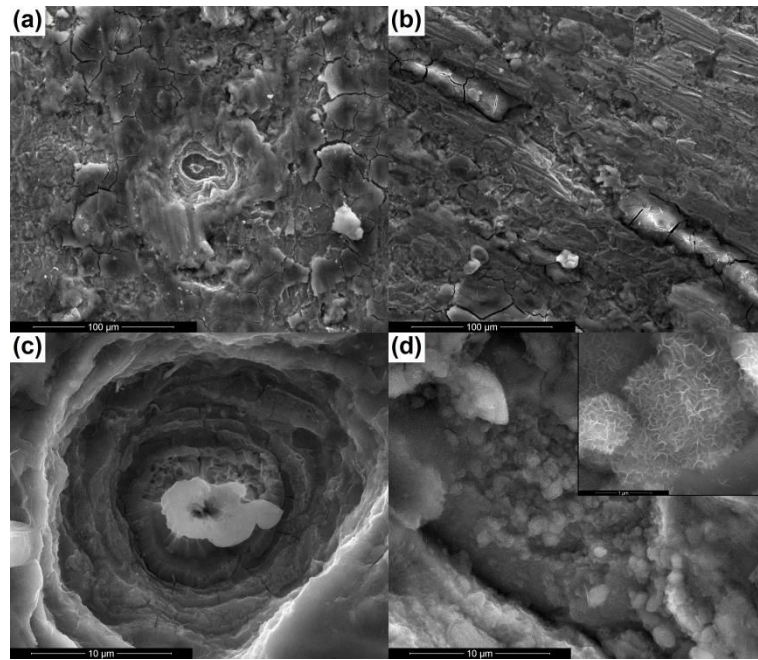


Figura 6.14. Imagini SEM ale probei de oțelul carbon după imersie 166 zile (3984 h) în concentrat *Foamtec P 6 %* și eliminarea produșilor de coroziune solubili prin spălare: aspect de ansamblu (a și b) și structuri rezultate în urma coroziunii (c și d).

Capitolul 7

Studii electrochimice privind coroziunea aliajului de aluminiu și a oțelului carbon în concentratele de spumă

7.1. Celula, aparatura și metodologia de lucru

Celula electrochimică a fost necompartimentată și a conținut un volum de 100 - 150 mL electrolit, neagitat, din concentratele de spumă, 6 % *P Profoam 806* sau *Foamtec P 6 %*, ca atare sau, în unele determinări, soluție diluată la jumătate cu apă bidistilată. Electrodele de investigat au fost fie aliajul de aluminiu sub formă de piesă profilată, fie oțelul carbon sub formă de placă paralelipipedică. În celula electrochimică, electrodul auxiliar a fost o placă de platină, iar electrodul de referință a fost Ag/AgCl/KCl.

Valorile potențialului de coroziune E_{corr} și ale densității curentului de coroziune i_{corr} au fost determinate experimental prin utilizarea curbelor de polarizare potențiodinamice (Tafel). Valorile rezistenței la polarizare R_p (parametru care este corelat cu viteza de coroziune) au fost determinate prin spectroscopie de impedanță electrochimică. [311, 312]

7.2. Studii electrochimice pentru aliajul de aluminiu

7.2.1. Curbele de polarizare potențiodinamice

Curbele Tafel pentru aliajul de aluminiu în concentratul *Foamtec P 6 %* sunt redată în Figura 7.2. Tabelul 7.1 listează valorile parametrilor de coroziune, prin intersectarea pantelor Tafel la verticala potențialului în care există minimumul de curent. Ramura curbei de la potențialele cele mai negative corespunde reducerii catodice a oxigenului dizolvat în soluție nedezaerată de NaCl. Ramura din dreapta reprezintă procesele de dizolvare anodică a aliajului de aluminiu, cu o zonă activă plecând de la potențialul de coroziune, în care curentul crește brusc, și apoi cu o limitare de curent; această ultimă parte corespunde unei stări staționare între cantitatea de produși de coroziune care se desprinde și cade în soluție și cantitatea nou formată prin degradarea materialului. În cazul soluției diluate la jumătate, alura curbelor Tafel este cvasiasemănătoare, dar în plus apar foarte clar oscilații de curent, și în ramura anodică, și în ramura catodică. Acestea sunt caracteristice participării mai intense a ionilor apei, dar parametrii de coroziune nu sunt practic modificați.

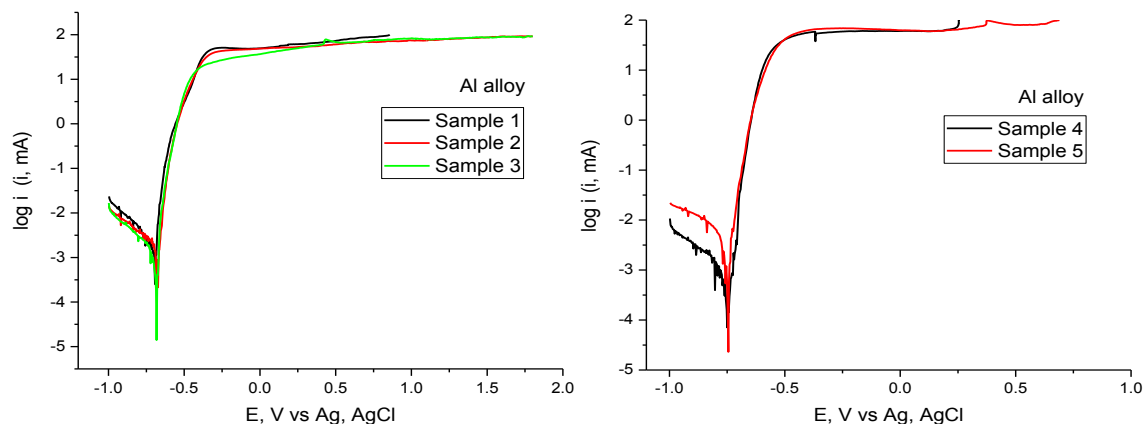
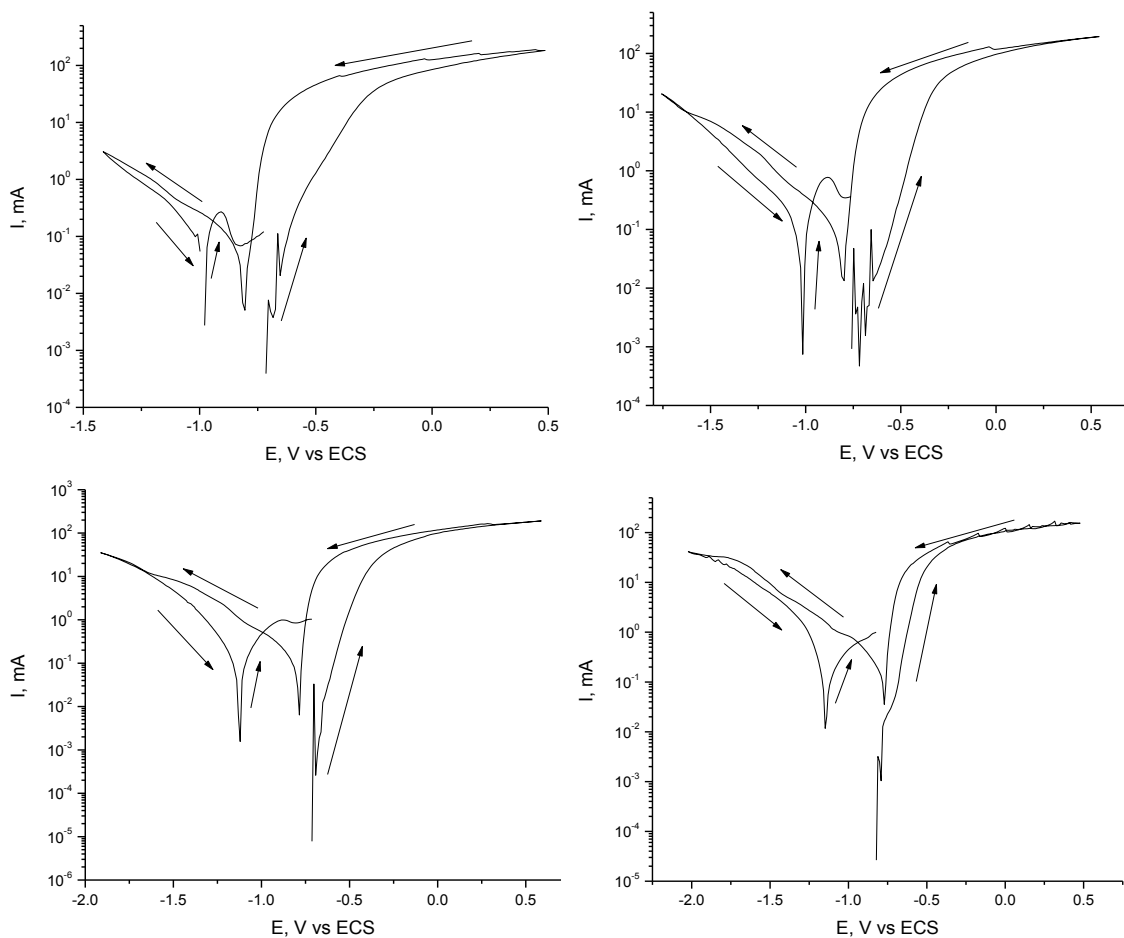


Figura 7.2. Curbele Tafel pentru cinci probe (notate 1, 2, 3, 4 și 5) din aliaj de aluminiu de la duze sau racorduri Storz, în concentratul *Foamtec P 6 %*.

Tabelul 7.1. Valorile parametrilor de coroziune pentru aliajul de aluminiu, în concentratul *Foamtec P 6 %*.

Probă	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	$\log i_{corr}$	$i_{corr} \cdot 10^3$ (mA/cm ²)
Proba 1	- 695	- 2,840	1,445
Proba 2	- 677	- 2,715	1,927
Proba 3	- 677	- 2,890	1,288
Proba 4	- 747	- 3,100	0,794
Proba 5	- 740	- 2,560	2,750
Interval de valori	între -670 și -740 mV	-	$1,64 \cdot 10^{-3}$ mA/cm ²

De asemenea, au fost realizate determinări în concentratul *6 % P Profoam 806* (Figura 7.10). În general, alura curbei Tafel înregistrate pentru aluminiul pur este asemănătoare cu cea a curbelor obținute pentru probele din aliaj de aluminiu, cu deosebirea că apar clar oscilații ample de curent în zona activă (la potențiale între - 0,6 și - 0,5 V). În plus, a fost identificată o diferență de circa 100 mV în ceea ce privește E_{corr} pentru aluminiul pur, fiind mai negativ față de potențialele rezultate pentru aliajul de aluminiu. Din datele experimentale pentru zece probe din aliaj de aluminiu au rezultat valori ale E_{corr} între - 680 și - 780 mV, iar valorile i_{corr} au fost între 3 și 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (media 2 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$).

**Figura 7.10.** Curbele Tafel pentru patru probe (notate 1, 2, 3 și 4) din aliaj de aluminiu de la racorduri Storz, în concentratul *6 % P Profoam 806*.

7.2.2. Spectrele de impedanță electrochimică

Din spectrele EIS obținute pentru probele din aliaj de aluminiu (Figura 7.13) se observă că toate semicercurile Nyquist au o formă melcată, caracteristică coroziunii cu formare de produși insolubili, care se adsorb pe suprafața electrodului. Diametrele acestora au valori care scad treptat cu polarizarea anodică, confirmând corodarea din ce în ce mai intensă a materialului. La polarizarea foarte aproape de potențialul staționar, valoarea R_p este circa $25000 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru concentratul 6 % P *Profoam 806*, dar pentru *Foamtec P 6 %* abia dacă depășește $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$; aceasta înseamnă că în al doilea mediu, procesul de coroziune are o viteză mult mai rapidă și se înregistrează o scurtare a domeniului de inducție pentru zona activă de coroziune. În consecință, modulul impedanței în diagramele Bode scade cu creșterea polarizării anodice. De menționat că toate valorile pentru unghiul de fază Bode sunt negative, confirmând că în procesele de coroziune interfețele se comportă numai ca rezistori și capacitori, fără a exista inductanțe. De asemenea, se dovedește că spumogenul *Foamtec P 6 %* este mult mai agresiv decât 6 % P *Profoam 806*.

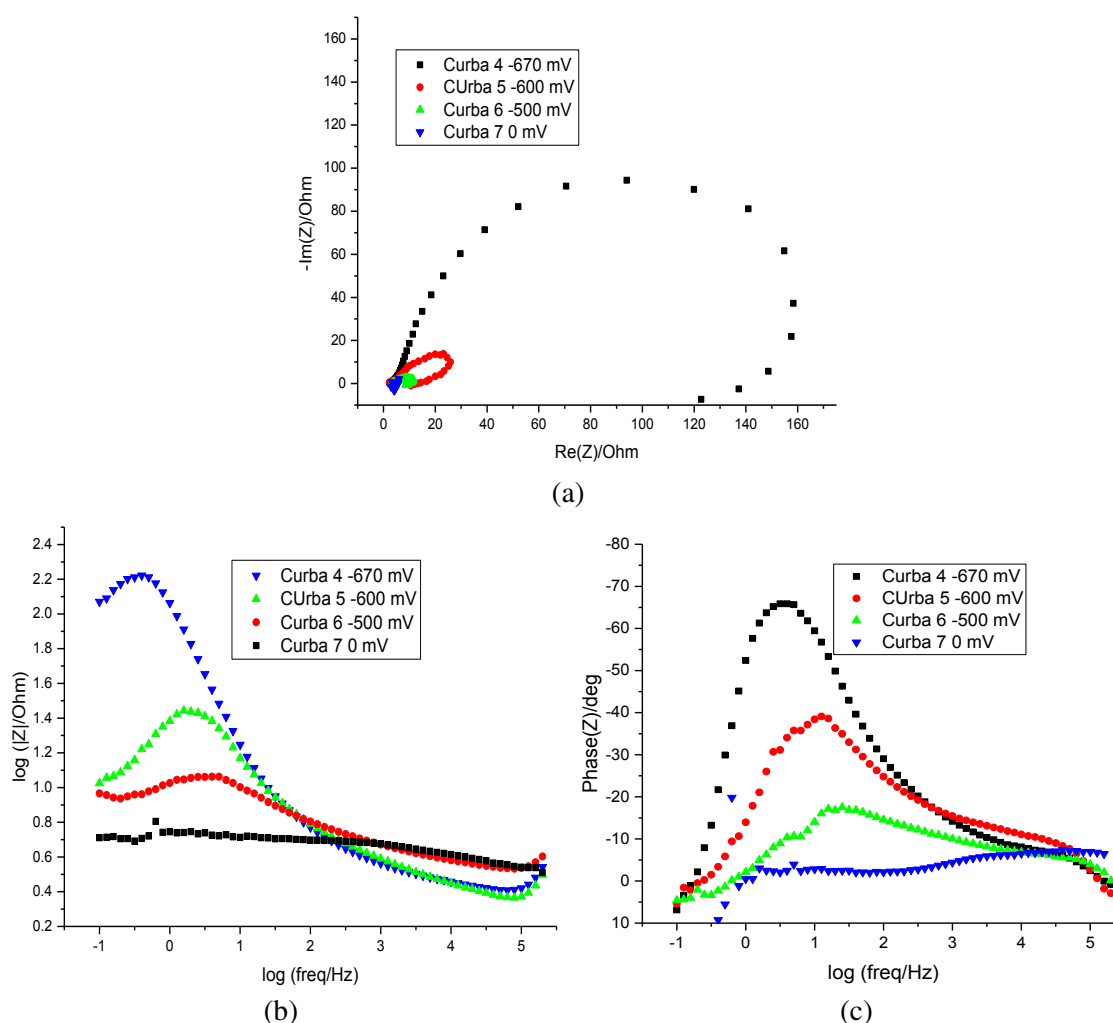


Figura 7.13. Spectrele Nyquist (a), Bode - modulul impedanței (b) și Bode - unghiul de fază (c) pentru aliajul de aluminiu, în concentratul *Foamtec P 6 %*, la diferite potențiale de polarizare.

O verificare a validității datelor s-a realizat prin modelarea cu un circuit electric echivalent de tip Randles, în care R_s reprezintă rezistența ohmică a soluției, R_l este rezistența de transfer de sarcină, care în coroziune se denumește rezistență la polarizare R_p ,

și $CPEI$ simbolizează capacitatea stratului dublu electrochimic. Elementul de fază constantă are componentele $CPEI-T$ (partea capacitivă) și $CPEI-p$ (exponentul).

În Tabelul 7.3 sunt date valorile parametrilor de circuit pentru cea mai bună fitare. Se observă că se obțin valori constante ale R_s (3 - 4 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) și, de asemenea, valori plauzibile ale $CPEI$ (11 - 125 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$), care în mod ideal în soluții apoase are 30 - 100 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$. Valorile $CPE-p$ (0,92 - 1,00) confirmă buna calitate a modelării și comportarea aproape de idealitate a $CPEI$. În coloana finală, valorile R_p scad în mod continuu, demonstrând corodarea continuă a aliajului de aluminiu.

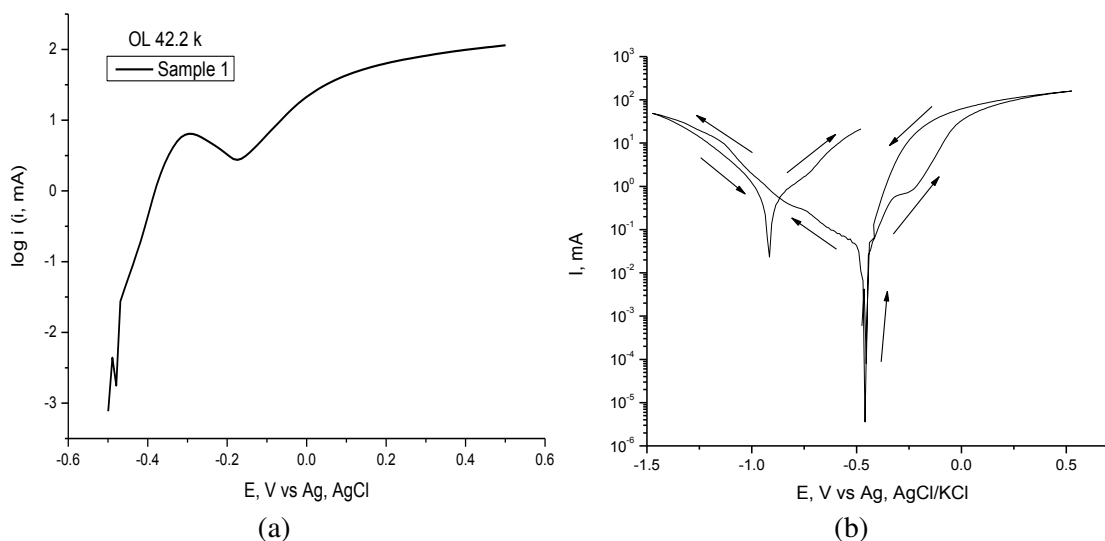
Tabelul 7.3. Valorile parametrilor de circuit echivalent rezultate din cea mai bună fitare a datelor experimentale pentru aliajul de aluminiu, în concentratul 6 % P Profoam 806.

Potențial de polarizare	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	$CPEI-T \cdot 10^5$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	$CPEI-p$	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
- 705 mV	3,30	11,198	0,939	5352,0
- 690 mV	3,20	9,701	0,948	3933,0
- 705 mV	4,40	2,860	0,926	22316,0
- 477 mV	2,50	9,939	0,938	21,0
- 611 mV	2,60	12,547	0,926	78,0
- 483 mV	4,10	1,095	1,010	16,0
- 295 mV	4,20	1,358	1,018	7,4
- 84 mV	4,20	1,306	1,016	3,5
+ 115 mV	4,24	2,450	0,920	3,4

7.3. Studii electrochimice pentru oțelul carbon

7.3.1. Curbele de polarizare potențiodinamice

Figurile 7.23 și 7.26 redă curbele Tafel pentru probe din oțel carbon imersate în cele două concentrate de spumă. În ansamblu, valorile i_{corr} sunt comparabile cu cele pentru aliajul de aluminiu, dar valorile E_{corr} sunt mai pozitive cu circa 100 mV. Se dovedește că oțelul carbon slab aliat este un material metallic mai nobil decât aliajul de aluminiu.



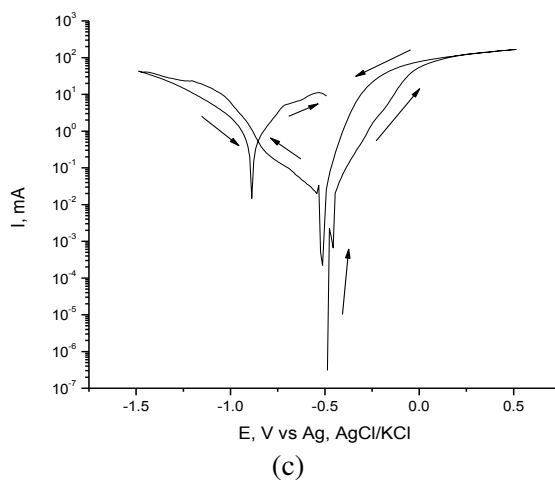


Figura 7.24. Curbele Tafel pentru trei probe identice din oțel carbon, în concentratul 6 % P Profoam 806. Scanarea începe în sens anodic.

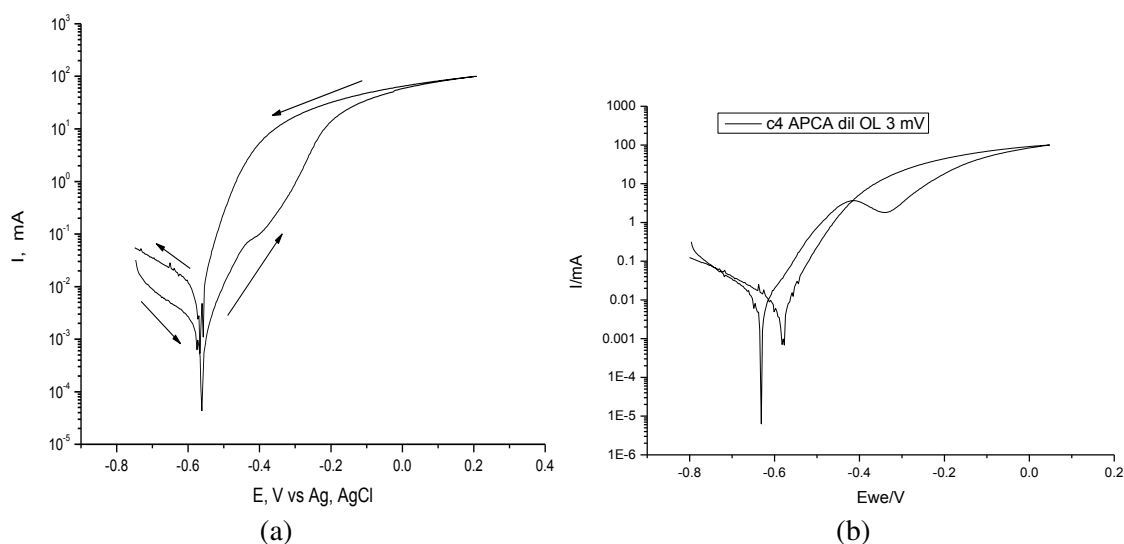


Figura 7.26. Curbele Tafel pentru două probe identice din oțel carbon, în concentratul Foamtec P 6 %: concentrat nediluat (a) și concentrat diluat la jumătate (b).

7.3.2. Spectrele de impedanță electrochimică

Din spectrele EIS obținute pentru probele din oțel carbon (Figura 7.27) se observă că semicercurile Nyquist au o porțiune liniară la sfârșitul lor, ce poate fi atribuită formării unui film insolubil pe suprafața electrodului; poziția orizontală indică un film instabil, eventual cu produși ce se desprind sau sunt solubili în lichid. Apoi, la polarizări anodice mari, semicercurile au o formă melcată, răsucită spre interior, însemnând că produșii formați sunt mai puțin adsorbiți. Totuși, caracteristica principală a semicercurilor este micșorarea diametrului la supratensiuni anodice mici (până la - 835 mV), fapt ce indică amplificarea corodării, iar de la - 825 până la - 435 mV, creșterea diametrului, sugerând o pasivare mai stabilă. Diagramele Bode ale unghiului de fază indică o comportare de semiconductor a suprafeței.

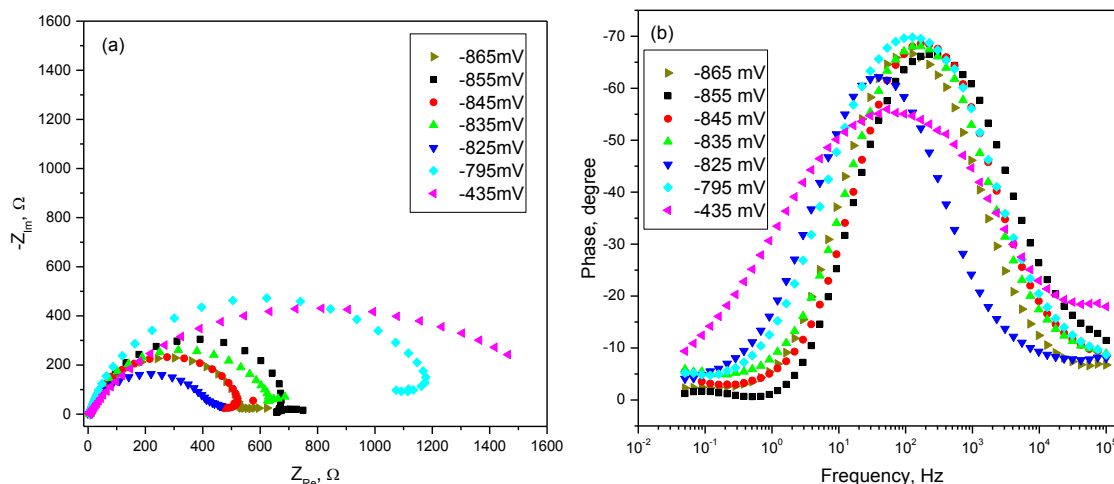


Figura 7.27. Spectrele Nyquist (a) și Bode - unghiul de fază (b) pentru oțelul carbon, în concentratul 6 % P Profoam 806, la diferite potențiale de polarizare.

Tabelul 7.4 listează valorile parametrilor de circuit după modelarea datelor. Cele mai sigure rezultate sunt pentru R_s , unde valorile majoritare sunt relativ apropiate (în domeniul 6 - 7 $\Omega \cdot \text{cm}^2$). Valorile $CPE1$ (23 - 170 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$) în concentratul 6 % P Profoam 806 se încadrează în domeniul obișnuit pentru soluții apoase. Interfața electrod/electrolit se comportă mai puțin ideal decât în cazul aliajului de aluminiu, dar exponentul $CPE1-p$ este încă în zona acceptabilă (0,7 - 0,9). Un rezultat mai neobișnuit este evoluția valorilor R_p , care are fluctuații și nu prezintă o fermă tendință de scădere, care să indice creșterea i_{corr} .

Tabelul 7.4. Valorile parametrilor de circuit echivalent rezultate din cea mai bună fitare a datelor experimentale pentru oțelul carbon, în concentratul 6 % P Profoam 806.

Potențial de polarizare	$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$CPE1 \cdot T \cdot 10^5 (\mu\text{F}/\text{cm}^2)$	$CPE1-p$	$R_p (\Omega \cdot \text{cm}^2)$
- 865mV	7,2	4,8539	0,875	558,4
- 855 mV	6,8	2,3334	0,862	699,2
- 845 mV	6,4	2,9873	0,890	525,7
- 835 mV	6,4	12,6490	0,746	1128,0
- 825 mV	7,7	17,7330	0,825	439,3
- 795 mV	5,9	4,1285	0,852	1180,0
- 435 mV	5,1	22,4440	0,664	1572,0

CONCLUZII

Concluzii generale

Pulberile de SnO₂ au fost preparate cu succes prin patru metode chimice în soluție: precipitare, sol-gel, Pechini și hidrotermală. Pulberile de SnO₂ dopat cu La³⁺ sau V⁵⁺ au fost sintetizate prin metoda precipitării, urmată de o etapă de calcinare. Astfel de structuri zerodimensionale pot fi ușor integrate în dispozitivele nanometrice pentru domeniul senzorilor de gaz.

Ceramicile pe bază de SnO₂ dopat cu La³⁺ sau V⁵⁺ au fost obținute prin sinterizare, din pulberile derivate din precipitare. În general, sunt indicate o proporție de dopare de 0,5 - 1,0 %grav și un tratament termic la temperaturi mai scăzute, astfel încât să se obțină caracteristici adecvate pentru domeniul senzorilor. Lantanul îmbunătățește comportamentul ceramicilor pe bază de SnO₂ în prezența vaporilor de alcool izopropilic, în timp ce vanadiul are un efect benefic în cazul atmosferei de metan.

Fibrele de SnO₂ au fost sintetizate cu succes prin electrofilare, urmată de calcinare. Valorile benzii interzise se încadrează în intervalul 3,0 - 3,6 eV, ceea ce evidențiază posibilitatea ajustării proprietăților optice într-o mare măsură fără a folosi aditivi sau dopanți. Pot fi obținute fibre de SnO₂ adecvate pentru aplicații de tip senzor de gaz în cazul unei temperaturi de calcinare scăzute și a unei viteze de încălzire mici.

A fost studiată corozivitatea concentratelor de spumă 6 % P Profoam 806 și Foamtec P 6 % folosite la stingerea incendiilor în ceea ce privește deteriorarea aliajului de aluminiu din care sunt confecționate diferite componente (racordurile Storz pentru rolele de furtun și duzele de împrăștiere a spumei), respectiv degradarea pereților din oțel carbon ai rezervoarelor în care se păstrează concentratul de spumă și a conductelor de transport al acestuia.

Au fost realizate mai întâi determinări gravimetrice ale vitezei de coroziune la imersare de lungă durată a materialelor metalice, exprimate ca indice gravimetric și indice de penetrare. Valorile obținute pentru aliajul de aluminiu sunt nerelevante și incerte, în timp ce pentru oțelul carbon sunt de încredere și reproductibile. Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafeței materialelor studiate s-a realizat înainte și după procesul de coroziune, evidențiindu-se efectele atacului coroziv: apariția produșilor de coroziune, formarea de pituri/caverne sau fisuri/șanțuri, respectiv schimbări în toate concentrațiile elementelor constituente. Reacțiile de coroziune sunt puternic influențate de microstructura și compoziția materialelor aflate în contact cu concentratul de spumă.

De asemenea, au fost abordate două metode electrochimice: curbe de polarizare Tafel și spectroscopie de impedanță electrochimică. Aplicarea primei metode a permis determinarea potențialului de coroziune și a densității curentului de coroziune prin polarizare ciclică, în condiții potențiodinamice. Informații valoroase au fost extrase din spectrele de impedanță electrochimică la potențialul în circuit deschis și la o serie de potențiale din ce în ce mai pozitive, ce simulează avansarea dizolvării anodice a metalului. Modelarea datelor experimentale a fost realizată cu circuit electric echivalent de tip Randles. S-a dovedit că oțelul carbon slab aliat este un material metalic mai nobil decât aliajul de aluminiu. Pe de altă parte, spumogenul Foamtec P 6 % este mult mai agresiv decât 6 % P Profoam 806.

Contribuții originale

Caracterul de originalitate al tezei de doctorat poate fi rezumat în următoarele idei:

- investigarea influenței metodei de sinteză chimică din soluție asupra proprietăților structurale și morfologice ale structurilor zerodimensionale de SnO₂;
- abordarea unor specii dopante (La³⁺ și V⁵⁺) puțin studiate în cazul structurilor de SnO₂;
- studiul influenței naturii și cantității de dopant în ceea ce privește proprietățile optice ale pulberilor de SnO₂
- selectarea unor noi condiții de procesare pentru ceramicile de SnO₂;
- investigarea efectului tipului și concentrației de dopant și a temperaturii de sinterizare asupra răspunsului ceramicilor pe bază de SnO₂ în prezența metanului sau a vaporilor de alcool izopropilic;
- corelarea performanțelor senzorilor de gaz pe bază de SnO₂ cu compoziția, structura cristalină, mărimea, forma și suprafața materialului activ;
- controlul valorii energiei benzii interzise a fibrelor de SnO₂ electrofilate prin intermediul condițiilor de sinteză;
- studiul pentru prima dată al corozivității concentratelor de spumă 6 % P Profoam 806 și Foamtec P 6 % asupra a două materiale metalice utilizate la construcția echipamentelor folosite de pompieri;
- caracterizarea aliajului de aluminiu și a oțelului carbon din punct de vedere morfologic și compozițional în vederea raportării la standarde;
- estimarea vitezei de coroziune, exprimată ca indice gravimetric și indice de penetrare, prin cântărirea probelor înainte și după imersare în concentratele de spumă;
- determinarea potențialului de coroziune și a densității curentului de coroziune prin polarizare ciclică, în condiții potențiodinamice, pentru toate combinațiile spumogen - material metalic;
- caracterizarea produșilor de coroziune din punct de vedere structural, morfologic și compozițional, precum și evidențierea degradării materialelor investigate în urma atacului agresiv;
- aplicarea spectroscopiei de impedanță electrochimică pentru evidențierea caracteristicilor procesului de coroziune a aliajului de aluminiu și a oțelului carbon în concentratele de spumă 6 % P Profoam 806 și Foamtec P 6 %;
- modelarea datelor experimentale cu un circuit electric echivalent de tip Randles și extragerea valorilor pentru rezistența soluției, capacitatea stratului dublu și rezistența la polarizare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [4] X. Liu, S. Cheng, H. Liu, S. Hu, D. Zhang, H. Ning, A survey on gas sensing technology, *Sensors* 12 (2012) 9635-9665.
- [8] www.msasafety.com, 02.11.2017.
- [9] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, R. Gao, Metal oxide gas sensors: Sensitivity and influencing factors, *Sensors* 10 (2010) 2088-106.
- [11] www.ehstoday.com, 02.11.2017.
- [12] www.figaro.co.jp, 03.11.2017.
- [16] M.E. Franke, T.J. Koplín, U. Simon, Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter?, *Small* 2 (2006) 36-50.
- [17] R.D. Delgado, Tin oxide gas sensors: An electrochemical approach, PhD Thesis, University of Barcelona, 2002.
- [26] J. Robertson, B. Falabretti, Electronic structure of transparent conducting oxides (Chapter 2), *Handbook of transparent conductors* (Editor D.S. Ginley), Springer Science + Business Media LLC, 2010.
- [29] M. Batzill, U. Diebold, The surface and materials science of tin oxide, *Progress in Surface Science*, 79 (2005) 47-154.
- [31] D. Neamen, *Semiconductor physics and devices*, McGraw-Hill, New York, 2003.
- [36] J.G. Kang, J.S. Park, H.J. Lee, Pt-doped SnO₂ thin film based micro gas sensors with high selectivity to toluene and HCHO, *Sensors and Actuators B* 248 (2017) 1011-1016.
- [60] Z. Jiang, R. Zhao, B. Sun, G. Nie, H. Ji, J. Lei, C. Wang, Highly sensitive acetone sensor based on Eu-doped SnO₂ electrospun nanofibers, *Ceramics International* 42 (2016) 15881-15888.
- [75] B. Babu, A.N. Kadam, R.V.S.S.N. Ravikumar, C. Byon, Enhanced visible light photocatalytic activity of Cu-doped SnO₂ quantum dots by solution combustion synthesis, *Journal of Alloys and Compounds* 703 (2017) 330-336.
- [78] L. Cheng, S.Y. Ma, T.T. Wang, X.B. Li, J. Luo, W.Q. Li, Y.Z. Mao, D.J. Gz, Synthesis and characterization of SnO₂ hollow nanofibers by electrospinning for ethanol sensing properties, *Materials Letters* 131 (2014) 23-26.
- [120] www.nrl.navy.mil, 09.11.2017.
- [123] Regulation (EC) No 648/2004 of the European Parliament and of the Council of 31 March 2004 on Detergents.
- [124] Co-operation on existing chemicals: Hazard assessment of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and its salt, Environment Directorate: Joint Meeting of the Chemicals Committee and the Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology, 2002, 5.
- [125] B. Krol, K. Prochaska, L. Chrzanowski, Biodegradability of firefighting foams, *Fire Technology* 48 (2012) 173-181.
- [126] A. Bourgeois, J. Bergendahl, A. Rangwala, Biodegradability of fluorinated fire-fighting foams in water, *Chemosphere* 131 (2015) 104-109.
- [127] C. Fang, M. Megharaj, R. Naidu, Surface-enhanced Raman scattering (SERS) detection of fluorosurfactants in firefighting foams, *RSC Advances* 6 (2016) 11140-11145.
- [147] www.chemguard.com, 11.11.2017.
- [148] www.solbergfoam.com, 11.11.2017.
- [149] www.linkedin.com, Luoyang Langchao Fire Technology, 11.11.2017.
- [150] www.ansul.com, 11.11.2017.
- [151] www.angusfire.com, 11.11.2017.
- [152] www.chemours.com și www.dupont.com, 11.11.2017.
- [153] www.profoam.it, 11.11.2017.

- [154] www.fomtec.com, 11.11.2017.
- [168] C. Babut, N. Ungureanu, M. Ungureanu, Research on fire hose couplings damages, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 163 (2017) 012016.
- [170] P. Su, D.B. Fuller, Corrosion and corrosion mitigation in fire protection systems, Research Technical Report, 0003040794, FM Global, Norwood, 2014.
- [172] H. Goto, M. Ashida, K. Endo, The influence of oxygen and water vapour on the friction and wear of an aluminum alloy under fretting conditions, Wear 116 (1987) 141-155.
- [173] M. Wierzbinska, J. Sieniawski, Effect of morphology of eutectic silicon crystals on mechanical properties and cleavage fracture toughness of AlSi5Cu1 alloy, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering 14 (2006) 31-36.
- [174] BS EN 1706:2010, Aluminium and aluminium alloys. Castings. Chemical composition and mechanical properties.
- [175] M.I. Nițu, Cercetări privind îmbunătățirea unor proprietăți fizico-mecanice la aliajele de aluminiu turnabile prin intermediul tratamentelor termice, Teză de Doctorat, Universitatea Transilvania din Brașov, 2010.
- [176] Z. Rajic, M. Torkar, I. Paulin, B. Zuzek, C. Donik, M. Bizjak, Properties of AlSi5Cu1Mg modified with Sb, Sr and Na, Materials and Technology 48 (2014) 991-996.
- [177] B. Li, X. Tang, Y. Zuo, Experimental research on mechanical properties of 5083 aluminum alloy for fitness-for-service assessment of cryogenic pressure vessel after fire exposure, AIP Conference Proceedings 1829 (2017) 020022.
- [178] W.B. Jamison, N. Rainaldi, W.W. Harpur, Advancements in extinguishants. A symposium, Fire Journal 63 (1969) 32-43.
- [181] P. Su, F.W. Tatar, S. Chivukula, W.W. Doerr, Weld seam corrosion of steel sprinkler pipe, NACE International, NACE-2013-2140, Orlando, 2013.
- [183] Corrosion in automatic sprinkler systems, FM Global, Property Loss Prevention Data Sheets, 2016.
- [188] T. Sasaki, Y. Miyazato, J. Inamoto, T. Yamamoto, A. Nakamura, Development of firefighting equipment for efficient firefighting strategy (Development of new nozzle), Journal of Disaster Research 10 (2015) 620-625.
- [202] C. Jinga, D. Berger, C. Matei, S. Jinga, E. Andronescu, Characterization of BaMg_{1/3}(Ta_{1-x}Nb_x)_{2/3}O₃ ceramics obtained by a modified Pechini method, Journal of Alloys and Compounds 497 (2010) 239-243.
- [203] G. Voicu, V.L. Ene, D.F. Sava, V.A. Surdu, C. Busuioc, Sol-gel derived vitroc ceramic materials for biomedical applications, Journal of Non-Crystalline Solids 449 (2016) 75-82.
- [205] C. Busuioc, A. Evangelidis, M. Enculescu, I. Enculescu, Optical and photocatalytic properties of electrospun ZnO fibers, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures 10 (2015) 957-965.
- [211] K. Rubenis, S. Populoh, P. Thiel, S. Yoon, U. Muller, J. Locs, Thermoelectric properties of dense Sb-doped SnO₂ ceramics, Journal of Alloys and Compounds 692 (2017) 515-521.
- [212] T.I. Gandhi, R.R. Babu, K. Ramamurthi, M. Arivanandhan, Effect of Mn doping on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique, Thin Solid Films 598 (2016) 195-203.
- [213] L.A. Ma, Z.H. Wei, X.Y. Ye, T. Lin, T.L. Guo, Structure and enhanced field emission properties of cone-shaped Zn-doped SnO₂ nanorod arrays on copper foil, Materials Letters 174 (2016) 32-35.
- [214] X. Lian, Y. Li, X. Tong, Y. Zou, X. Liu, D. An, Q. Wang, Synthesis of Ce-doped SnO₂ nanoparticles and their acetone gas sensing properties, Applied Surface Science 407 (2017) 447-455.
- [215] P. Dou, Z. Cao, C. Wang, J. Zheng, X. Xu, Multilayer Zn-doped SnO₂ hollow nanospheres encapsulated in covalently interconnected three-dimensional graphene foams for high performance lithium-ion batteries, Chemical Engineering Journal 320 (2017) 405-415.
- [216] C. Busuioc, S.I. Jinga, Characterization of LiZnVO₄ ceramics prepared by two different methods, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials 15 (2013) 1470-1474.

- [217] V. Bilovol, C. Herme, S. Jacobo, A.F. Cabrera, Study of magnetic behaviour of Fe-doped SnO₂ powders prepared by chemical method, *Materials Chemistry and Physics* 135 (2012) 334-339.
- [218] S. Nilavazhagan, S. Muthukumar, M. Ashokkumar, Structural, optical and morphological properties of La, Cu co-doped SnO₂ nanocrystals by co-precipitation method, *Optical Materials* 37 (2014) 425-432.
- [219] X. Zhong, B. Yang, X. Zhang, J. Jia, G. Yi, Effect of calcining temperature and time on the characteristics of Sb-doped SnO₂ nanoparticles synthesized by the sol-gel method, *Particuology* 10 (2012) 365-370.
- [220] P.V. Tuan, L.T. Hieu, L.Q. Nga, N.D. Dung, N.N. Ha, T.N. Khiem, Hydrothermal synthesis and characteristic photoluminescence of Er-doped SnO₂ nanoparticles, *Physica B* 501 (2016) 34-37.
- [221] Y.H. Cho, X. Liang, Y.C. Kang, J.H. Lee, Ultrasensitive detection of trimethylamine using Rh-doped SnO₂ hollow spheres prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Sensors and Actuators B* 20 (2015) 330-337.
- [224] **A.D. Busuioc**, T. Vişan, SnO₂ powders obtained by wet chemistry methods, 20th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering (RICCCE 20), Septembrie 2017, Poiana Braşov, România.
- [225] **A.D. Busuioc**, T. Vişan, SnO₂ powders prepared by wet chemistry methods, University POLITEHNICA of Bucharest Scientific Bulletin B 79 [4] (2017) 33-40.
- [226] **A.D. Busuioc**, R. Enuţă, Ş. Stoleriu, O. Oprea, T. Vişan, SnO₂ powders doped with La³⁺ or V⁵⁺, *Romanian Journal of Materials* 47 [3] (2017) 293-297.
- [227] S. Kitabayashi, N. Koga, Thermal decomposition of tin(II) oxyhydroxide and subsequent oxidation in air: Kinetic deconvolution of overlapping heterogeneous processes, *The Journal of Physical Chemistry C* 119 (2015) 16188-19199.
- [245] T.A. Miller, S.D. Bakrania, C. Perez, M.S. Wooldridge, Nanostructured tin dioxide materials for gas sensor applications (Chapter 30), *Functional nanomaterials* (Editors K.E. Geckeler, E. Rosenberg), American Scientific Publishers, 2006.
- [246] R. Vargas-Bernal, G. Herrera-Perez, Importance of the nanostructured ceramic materials on gas sensing (Chapter 1), *Nanotechnology for optics and sensors* (Editor M. Aliofkhaezrai), One Central Press, 2014.
- [248] G. Korotcenkov, Handbook of gas sensor materials: Properties, advantages, and shortcomings for applications, Volume 1: Conventional approaches, Springer, 2013.
- [249] G. Korotcenkov, Handbook of gas sensor materials: Properties, advantages, and shortcomings for applications, Volume 2: New trends and technologies, Springer, 2014.
- [255] **A.D. Busuioc**, R. Enuţă, Ş. Stoleriu, T. Vişan, SnO₂ based ceramics for gas sensors, *Romanian Journal of Materials* 47 [4] (2017) 419-424.
- [262] J. Zhu, G. Zhang, S. Gu, B. Lu, SnO₂ nanorods on ZnO nanofibers: A new class of hierarchical nanostructures enabled by electrospinning as anode material for high-performance lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta* 150 (2014) 308-313.
- [263] X.X. Fan, X.L. He, J.P. Li, X.G. Gao, J. Jia, Ethanol sensing properties of hierarchical SnO₂ fibers fabricated with electrospun polyvinylpyrrolidone template, *Vacuum* 128 (2016) 112-117.
- [264] E. Nikan, A.A. Khodadadi, Y. Mortazavi, Highly enhanced response and selectivity of electrospun ZnO-doped SnO₂ sensors to ethanol and CO in presence of CH₄, *Sensors and Actuato B* 184 (2013) 196-204.
- [265] Z. Huang, H. Gao, Q. Wang, Y. Zhao, G. Li, Fabrication of amorphous SnO₂@C nanofibers as anode for lithium-ion batteries, *Materials Letters* 186 (2017) 231-234.
- [267] X. Kou, C. Wang, M. Ding, C. Feng, X. Li, J. Ma, H. Zhang, Y. Sun, G. Lu, Synthesis of Co-doped SnO₂ nanofibers and their enhanced gas-sensing properties, *Sensors and Actuators B* 236 (2016) 425-432.
- [268] S. Liu, B. Yu, F. Li, Y. Ji, T. Zhang, Coaxial electrospinning route to prepare Au-loading SnO₂ hollow microtubes for non-enzymatic detection of H₂O₂, *Electrochimica Acta* 141 (2014) 161-166.

- [269] Y. Zhao, X. He, J. Li, X. Gao, J. Jia, Porous CuO/SnO₂ composite nanofibers fabricated by elec and their H₂S sensing properties, *Sensors and Actuators B* 165 (2012) 82-87.
- [271] S.W. Choi, A. Katoch, G.J. Sun, S.S. Kim, Synthesis and gas sensing performance of ZnO-SnO₂ nanofiber-nanowire stem-branch heterostructure, *Sensors and Actuators B* 181 (2013) 787-794.
- [272] S.H. Yan, S.Y. Ma, X.L. Xu, W.Q. Li, J. Luo, W.X. Jin, T.T. Wang, X.H. Jiang, Y. Lu, H.S. Song, Preparation of SnO₂-ZnO hetero-nanofibers and their application in acetone sensing performance, *Materials Letters* 159 (2015) 447-450.
- [278] B.R. Koo, S.T. Oh, H.J. Ahn, Camphene effect for morphological change of electrospun SnO₂ nanofibres: From dense to fibre-in-hollow and to hollow nanostructures, *Materials Letters* 178 (2016) 288-291.
- [279] A. Macagnano, E. Zampetti, E. Kny, *Electrospinning for high performance sensors*, Springer, 2015.
- [280] A.B. Suryamas, G.M. Anilkumar, S. Sago, T. Ogi, K. Okuyama, Electrospun Pt/SnO₂ nanofibers as an excellent electrocatalysts for hydrogen oxidation reaction with ORR-blocking characteristic, *Catalysis Communications* 33 (2013) 11-14.
- [281] A. Katoch, J.H. Byun, S.W. Choi, S.S. Kim, One-pot synthesis of Au-loaded SnO₂ nanofibers and their gas sensing properties, *Sensors and Actuators B* 202 (2014) 38-45.
- [282] **A.D. Busuioc**, I. Ciovică, Ș. Stoleriu, M. Enculescu, A. Evanghelidis, T. Vișan, Morphological and optical properties of electrospun SnO₂ fibers, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 12 [4] (2017) 1097-1105.
- [311] **A.D. Busuioc**, A. Cojocaru, A. Cotârță, T. Vișan, Corrosion of some steels and aluminium alloys in the foam concentrate used as fire-extinguishing medium, 16th International Conference of Physical Chemistry, (ROMPHYSICHEM 16 - 2016), Septembrie 2016, Galați, România.
- [312] **A.D. Busuioc**, A. Cojocaru, A. Cotârță, T. Vișan, Corrosion of an aluminium alloy and carbon steel in the foam concentrate used as fire-extinguishing medium, Manuscris ce va trimis spre publicare la revista Fire Technology.

