



**ΑΝΩΤΑΤΟ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ  
ΙΔΡΥΜΑ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ & ΔΙΑΤΡΟΦΗΣ  
ΤΜΗΜΑ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΡΥΓΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΥΡΜΗΓΚΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ  
ΛΕΥΚΟΣΙΔΗΡΟΥΧΩΝ ΠΕΡΙΕΚΤΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ**

**ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΗΣ ΖΑΧΑΡΙΑΣ – ΖΥΓΟΓΙΑΝΝΗ ΕΥΣΤΑΘΙΑ**

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2009

ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΡΥΓΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΥΡΜΗΓΚΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ  
ΛΕΥΚΟΣΙΔΗΡΟΥΧΩΝ ΠΕΡΙΕΚΤΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

ΓΡΗΓΟΡΙΑΔΗΣ ΖΑΧΑΡΙΑΣ – ΖΥΓΟΓΙΑΝΝΗ ΕΥΣΤΑΘΙΑ

Υποβολή Πτυχιακής διατριβής που αποτελεί μέρος των απαιτήσεων για την απονομή του Πτυχίου του Τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων του ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης.

ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2009

ΖΩΤΟΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ  
ΠΑΠΑΣΤΕΡΓΙΑΔΗΣ ΕΥΘΥΜΙΟΣ

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Θα θέλαμε να εκφράσουμε τις θερμότες ευχαριστίες μας στους καθηγητές του τμήματος Τεχνολογίας Τροφίμων, Δρ. Ζώτο Αναστάσιο και Δρ. Παπαστεργιάδη Ευθύμιο για την αμέριστη συμπαράσταση τους σε κάθε βήμα της εργασίας αυτής.

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΡΥΓΙΚΟΥ ΚΑΙ ΜΥΡΜΗΓΚΙΚΟΥ ΟΞΕΟΣ ΣΤΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΛΕΥΚΟΣΙΔΗΡΟΥΧΩΝ ΠΕΡΙΕΚΤΩΝ ΣΤΗ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ ΤΡΟΦΙΜΩΝ

Γρηγοριάδης Ζαχαρίας – Ζυγογιάννη Ευσταθία

ΑΤΕΙ Θεσσαλονίκης, Σχολή Τεχνολογίας Τροφίμων & Διατροφής, Τμήμα  
Τεχνολογίας Τροφίμων, 54101 Θεσσαλονίκη Τ.Θ. 14561

## Περίληψη

Ο λευκοσίδηρος είναι ένα από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην συσκευασία. Είναι επικασσιτερωμένο φύλλο μαλακού σιδήρου και η αντοχή του σιδήρου στη διάβρωση έχει πολύ μεγάλη σημασία.

Ο έλεγχος της αντοχής στη διάβρωση περιεκτών λευκοσιδήρου έγινε μελετώντας την συμπεριφορά του Sn σε σακχαροδιαλύματα ισογλυκόζης 18<sup>ο</sup>brig παρουσία μυρμηγκικού και τρυγικού οξέος σε συγκεντρώσεις 1-4 ‰. Χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια λευκοσιδήρου και υποβλήθηκαν στην διαδικασία της επιταχυνόμενης διάβρωσης με σταθερή πυκνότητα ρεύματος 1 mA/cm<sup>2</sup> και διάρκειας 24 h. Κατόπιν μετρήθηκε το pH του διαβρωτικού περιβάλλοντος πριν και μετά τη διάβρωση, η απώλεια βάρους των δοκιμίων και τέλος, η συγκέντρωση του Sn στο διαβρωτικό περιβάλλον με τη μέθοδο φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (A.A.S). Στα, ήδη, διαβρωμένα δοκίμια μελετήθηκε η επιφάνεια του δοκιμίου με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM), με το οπτικό μικροσκόπιο, τη στοιχειακή μικροανάλυση (EDS), και την περίθλαση ακτινών X (XRD).

Οι τιμές pH στην έναρξη είναι πιο όξινες από τη λήξη. Η απώλεια βάρους των δοκιμίων που διαβρώθηκαν με την παρουσία του μυρμηγκικού οξέος είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με την απώλεια βάρους που παρατηρείται στα δοκίμια με τρυγικό οξύ. Το είδος της διάβρωσης που εμφανίζεται στην περίπτωση του τρυγικού οξέος είναι διάβρωση με εσοχές και αυτό διότι έχουμε τοπική απομάκρυνση του στρώματος του κασσιτέρου. Ενώ, το είδος της διάβρωσης που παρατηρείται στην περίπτωση του μυρμηγκικού οξέος είναι ομοιόμορφη, όπου έχουμε ακόμα και πλήρη απομάκρυνση Sn στις υψηλές συγκεντρώσεις του μυρμηγκικού.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1.	ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
2.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ.....	2
2.1.	Μεταλλικοί Περιέκτες – Λευκοσίδηρος.....	2
2.1.1.	Λευκοσίδηρος.....	2
2.2.	Διάβρωση μεταλλικών περιεκτών.....	4
2.2.1.	Ορισμός.....	4
2.2.2.	Ιστορική εξέλιξη του φαινομένου.....	4
2.2.3.	Είδη διάβρωσης.....	5
2.2.4.	Ηλεκτροχημική φύση διάβρωσης σε υδατικά διαλύματα.....	8
2.2.5.	Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.....	9
2.2.6.	Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων.....	10
2.2.7.	Διάγραμμα Ρουτβαϊχ.....	11
2.2.8.	Παράγοντες επίδρασης του ρυθμού διάβρωσης ενός μετάλλου..	12
2.3.	Διάβρωση Λευκοσιδήρου.....	13
2.3.1.	Διάβρωση αλακάριστων κονσερβών.....	14
2.3.1.1.	Αποκασιτέρωση.....	14
2.3.1.2.	Διάβρωση με βελονισμό.....	17
2.4.	Διαβρωτική ικανότητα τροφίμων.....	17
2.4.1.	<i>Επίδραση οργανικών οξέων στη διάβρωση</i> .....	18
2.4.1.1.	Μυρμηκικό Οξύ.....	18
2.4.1.2.	Τρυγικό Οξύ.....	19
2.5.	Τρόποι προστασίας από τη διάβρωση.....	20
3.	ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ.....	23
4.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ.....	24
4.1.	Υλικά και Συσκευές.....	24
4.1.1.	Ισογλυκόζη και δοκίμια.....	24
4.1.2.	Αντιδραστήρια.....	24
4.1.3.	Συσκευές.....	24
4.2.	Εκτέλεση πειραματικής διαδικασίας.....	26
4.2.1.	Παρασκευή διαλυμάτων.....	26
4.2.2.	Προετοιμασία δοκιμίου.....	26

4.2.3.	Εκτέλεση της ανοδικής οξειδωσης του δοκιμίου.....	27
4.3.	Μέθοδοι ανάλυσης.....	27
4.3.1.	Περιθλασίμετρο ακτινών-Χ (X-Ray Diffraction).....	27
4.3.2.	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	28
4.3.3.	Οπτικό μικροσκόπιο.....	29
4.3.4.	Φασματογραφία ατομικής απορρόφησης.....	30
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	32
5.1.	Απώλεια βάρους δοκιμίων και μετρήσεις pH των σακχαροδιαλυμάτων.....	32
5.2.	Μετρήσεις της συγκέντρωσης κασιτέρου στα διαλύματα των σακχαροδιαλυμάτων μετά τη διάβρωση των δοκιμίων, εφαρμόζοντας τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS).....	37
5.3.	Μελέτη της επιφάνειας των διαβρωμένων περιεκτών εφαρμόζοντας περίθλαση ακτινών Χ (XRD).....	40
5.4.	Εξέταση της επιφάνειας μεταλλικών δοκιμίων χρησιμοποιώντας οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	42
5.5.	Στοιχειακή μικροανάλυση EDS.....	46
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	50
7.	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ.....	51
8.	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	52

## 1. Εισαγωγή

Τα δύο μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε προϊόντα και συσκευασίες είναι το αλουμίνιο και ο λευκοσίδηρος. Ο λευκοσίδηρος είναι το αρχαιότερο από αυτά τα υλικά και ένα από τα πρώτα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην συσκευασία ( Αρβανιτογιάννης, 2001).

Η μεταλλική συσκευασία εξασφαλίζει την συντήρηση των συσκευασμένων προϊόντων για μεγάλο χρονικό διάστημα χάριν της αντοχής του υλικού συσκευασίας και της στεγανότητας που εξασφαλίζει έναντι των παραγόντων του περιβάλλοντος (Μπλούκας, 2004).

Ο λευκοσίδηρος ως υλικό είναι γνωστός εδώ και πολλούς αιώνες, η κατασκευή της πρώτης κονσέρβας λευκοσιδήρου έλαβε χώρα το 1810. Ο συνδυασμός του κασσιτέρου με τον χάλυβα δίνει ένα υλικό με ικανοποιητική μηχανική αντοχή. Κάτω από κανονικές συνθήκες κονσερβοποίησης συνήθως η συγκέντρωση του διαλυόμενου κασσιτέρου δεν υπερβαίνει τα 50 mg/kg ( Αρβανιτογιάννης, 2001).

Η διάβρωση των μετάλλων σε υδατικά διαλύματα είναι ηλεκτροχημικής φύσεως. Περιλαμβάνει τη μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου από την διεπιφάνεια μεταξύ του μετάλλου και του άμεσου περιβάλλοντός του. Το μέσο αγωγής είναι ένας ηλεκτρολύτης που επιτρέπει την κίνηση των ιόντων. Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται άτομα του μετάλλου διαχέονται από την επιφάνειά του ως κατιόντα αφήνοντας πάνω στην επιφάνειά του περίσσεια ηλεκτρονίων. Η διάλυση αυτή του μετάλλου αναφέρεται ως ανοδική αντίδραση και η επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα ονομάζεται άνοδος (Ραφαηλίδης,2004).

Μεγάλο ενδιαφέρον, παρουσιάζει η συμπεριφορά του Sn παρουσία οργανικών οξέων, τα οποία συμμετέχουν άμεσα στην ηλεκτροχημική διάβρωση του Sn (Jafarian, 2008).

Σκοπός της παρούσης εργασίας είναι Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του τρυγικού και μυρμηκικού οξέος, σε διάλυμα ισογλυκόζης 18<sup>o</sup>brix, στην μορφή-έκταση του φαινομένου της διάβρωσης σε λευκοσιδηρούχο περιέκτη, όπως αυτοί χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία.



## **2. Βιβλιογραφική ανασκόπηση**

### **2.1. Μεταλλικοί Περιέκτες – Λευκοσίδηρος**

#### **2.1.1. Λευκοσίδηρος**

Ο λευκοσίδηρος, κοινώς τενεκές (tinplate), είναι επικασσιτερωμένο φύλλο μαλακού σιδήρου, με χαμηλή περιεκτικότητα σε άνθρακα (0,03-0,13%), το οποίο είναι καλυμμένο και από τις δυο πλευρές του με λεπτό στρώμα κασσιτέρου. Αν και ο λευκοσίδηρος χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1812 στην κατασκευή κονσερβών για τρόφιμα, εξακολουθεί ακόμη και σήμερα να έχει σημαντική θέση στην συσκευασία των τροφίμων (Αρβανιτογιάννης, 2001).

Τα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ο λευκοσίδηρος ως υλικό συσκευασίας είναι τα εξής:

1. Έχει αυξημένη σκληρότητα και επομένως αντοχή στις μηχανικές καταπονήσεις.

2. Είναι από τα λίγα υλικά συσκευασίας τα οποία μπορούν να υποστούν τις υψηλές πιέσεις που αναπτύσσονται κατά την θερμική επεξεργασία.

3. Εξασφαλίζει την πλήρη στεγανότητα στη διείσδυση του φωτός της υγρασίας, του οξυγόνου και των μικροοργανισμών, εφόσον οι περιέκτες κλειστούν ερμητικά.

4. Παρουσιάζει πολύ καλή αντίσταση στη διάβρωση, αν λακαριστεί σωστά.

5. Μορφοποιείται, λακάρεται και λιθογραφείται εύκολα.

6. Έχει χαμηλό κόστος σε σχέση με άλλα υλικά συσκευασίας.

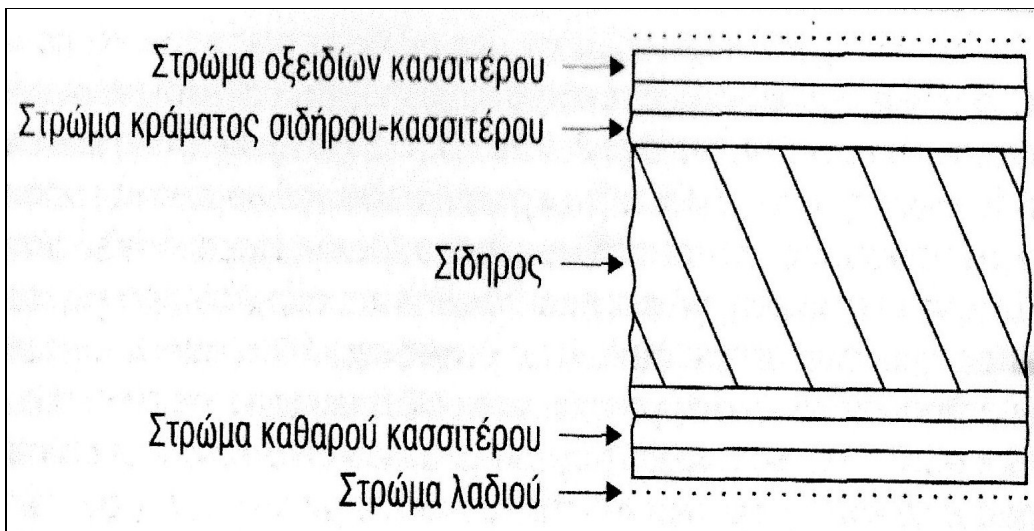
7. Παρουσιάζει ικανοποιητική εμφάνιση.

8. Έχει καλή θερμική αγωγιμότητα.

9. Επηρεάζει ευνοϊκά την εμφάνιση, την οσμή και τη γεύση ορισμένων τροφίμων (Μπλούκας, 2004).

Σε εγκάρσια τομή ενός φύλλου λευκοσιδήρου διακρίνουμε σε κάθε μια από τις πλευρές του, τα εξής στρώματα (σχήμα 1): α) το σίδηρο, β) ένα στρώμα από κράμα σιδήρου – κασσιτέρου, γ) το στρώμα του κασσιτέρου, δ) ένα στρώμα από οξειδία κασσιτέρου και χρωμίου, γνωστό ως στρώμα παθητικοποίησης και ε) ένα λεπτό στρώμα λαδιού (Μπλούκας, 2004).

Τα στάδια κατασκευής του λευκοσιδήρου είναι τα εξής: α) η επιλογή του σιδήρου με κατάλληλη σύνθεση, β) η εξέλαση και η διαμόρφωση του σε φύλλο ορισμένου πάχους, γ)η επικασιτέρωση, δ) η παθητικοποίηση, ε) η λίπανση (Μπλούκας, 2004).



Σχήμα 1: Εγκάρσια τομή φύλλου λευκοσιδήρου (Αρβανιτογιάννης, 2001)

Η αντοχή του σιδήρου στη διάβρωση έχει πολύ μεγάλη σημασία για τις κονσέρβες από λευκοσίδηρο, επειδή ο κασσίτερος με την πάροδο του χρόνου μπορεί να απομακρυνθεί και να αφήσει εκτεθειμένο το χάλυβα στην επίδραση του συσκευασμένου προϊόντος. Η αντοχή του σιδήρου στη διάβρωση εξαρτάται από τη χημική του σύνθεση. Με βάση τη χημική τους σύνθεση διακρίνονται τέσσερις τύποι σιδήρου που χρησιμοποιούνται, αυτοί είναι L, MR, N και D ( Πίνακας 1 ) (Robertson,1998).

Πίνακας 1:Χημική σύνθεση τύπων σιδήρου που χρησιμοποιούνται στην κατασκευή κονσερβών λευκοσιδήρου (Robertson,1998).

Τύπος	Μέγιστα ( %)*				Ιδιότητες
	C	P	Si	Cu	
<b>L</b>	0,13	0,015	0,01	0,06	Υψηλής καθαρότητας
<b>MR</b>	0,13	0,02	0,01	0,20	Αυξημένα μέγιστα P και Cu

<b>N</b>	0,13	0,015	0,01	0,06	Περιέχει 0,02% N που προσδίδει αντοχή
<b>D</b>	0,12	0,02	0,02	0,20	Περιέχει το λιγότερο C, είναι σταθερός

\*Όλοι οι τύποι περιέχουν 0,60% Mn και S.

## 2.2. Διάβρωση μεταλλικών περιεκτών

### 2.2.1. Ορισμός

Από μακροχρόνιες παρατηρήσεις διαπιστώθηκε ότι οι μεταλλικές κατασκευές αλλά και γενικότερα όλα τα χρησιμοποιούμενα υλικά όταν εκτίθενται ακόμη και σε φυσικό περιβάλλον υφίστανται καταστροφή ή και μείωση της αντοχής τους, πράγμα που είναι αποτέλεσμα αντιδράσεων με το περιβάλλον τους. Για τα φαινόμενα αυτά χρησιμοποιείται γενικά ο όρος διάβρωση. Αν και ο όρος διάβρωση χρησιμοποιήθηκε αρχικά από πολλούς ερευνητές για να αποδώσουν τη φθορά που προκαλείται, για παράδειγμα, από την επίδραση των καιρικών συνθηκών σε σκυρόδεμα, ξυλεία ή τις ρωγμές στα πλαστικά, δηλαδή σε μη μεταλλικά υλικά, τα μέταλλα θεωρούνται σήμερα ως τα κατ' εξοχή υλικά που παθαίνουν διάβρωση (Παπαστεργιάδης, 1996).

Ο ευρύς ορισμός της διάβρωσης είναι η υποβάθμιση των ιδιοτήτων των υλικών ή της μάζας μέσω του χρόνου εξαιτίας της επίδρασης του περιβάλλοντος.

Μπορούμε να σκεφτούμε απλούστερους όρους αναγνωρίζοντας αυτή τη διαδικασία ως την τάση ενός υλικού να γυρίσει στην πιο θερμοδυναμικά σταθερή του κατάσταση.

Η διάβρωση είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία και οι διαδικασίες διάβρωσης ακολουθούν του κύριο κανόνα της θερμοδυναμικής. Κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες η διάβρωση μπορεί να είναι μετρίσιμη, επαναλήψιμη και προβλέψιμη (Swarbrick, 2004).

### 2.2.2. Ιστορική εξέλιξη του φαινομένου

Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι γνωστό από τότε που ανακαλύφθηκαν τα μέταλλα. Ο Pliny, είχε κατηγορηθεί για τη σκουριά που παρουσίασαν τα όπλα των στρατιωτών του Roman. Η επιστημονική έρευνα ξεκίνησε στις

αρχές του 19<sup>ου</sup> αιώνα από τους Nicholson και Carlyle's οι οποίοι ανακάλυψαν την ηλεκτρολυτική διάσπαση του νερού μέσω ηλεκτρικού ρεύματος το οποίο είχε εφαρμοστεί με την βοήθεια μιας γαλβανικής μπαταρίας (Vargel, 2004).

Ο Hamphrey Davy δημιούργησε μια σχέση μεταξύ της παραγωγής ηλεκτρισμού και της οξειδωσης του ψευδαργύρου, κατά την οποία ένα από τα δύο μέταλλα ήταν ο χαλκός και το άλλο δρούσε ως «δημιουργός» ηλεκτρισμού. Το 1830, ο χημικός Genevan ανέπτυξε την ηλεκτροχημική θεωρία της διάβρωσης. Στις αρχές του 20<sup>ου</sup> αιώνα αυτή η θεωρία συνεχίστηκε από τον Whitney και ολοκληρώθηκε από τους Hoar και Evans στα τέλη του 1920.

Κατά τη διάρκεια του 20<sup>ου</sup> αιώνα το οικονομικό κόστος από τη διάβρωση των μετάλλων άρχισε να γίνεται ορατό. Τα πρώτα πειράματα διάβρωσης του αλουμινίου ξεκίνησαν το 1890 όπου και το μέταλλο ήταν σε επαρκής ποσότητες και μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σαν υλικό κατασκευής (Vargel, 2004).

### 2.2.3. Είδη διάβρωσης

Η διάβρωση ανάλογα με την μορφή εμφάνισης της και τα αποτελέσματα της διακρίνεται σε οκτώ είδη. Τα είδη της διάβρωσης είναι:

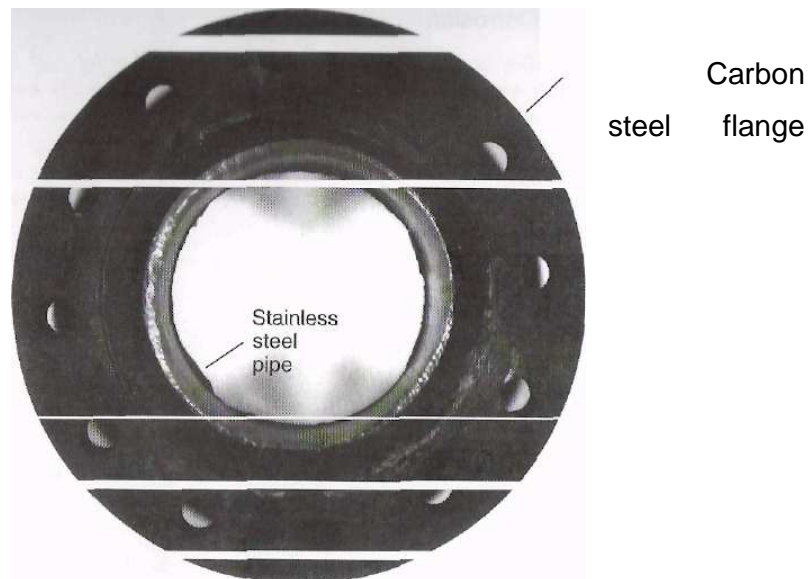
- ❖ *Ομοιόμορφη διάβρωση.* Το πιο κοινό είδος της διάβρωσης είναι η ομοιόμορφη διάβρωση. Αυτή χαρακτηρίζεται από μια χημική ή ηλεκτροχημική αντίδραση η οποία εξελίσσεται στο σύνολο της εκτεθειμένης επιφάνειας του μετάλλου (Παπαστεργιάδης, 1996).

Η ατμοσφαιρική διάβρωση είναι το επικρατέστερο παράδειγμα της ομοιόμορφης διάβρωσης. Το κύριο συστατικό της ατμόσφαιρας που προκαλεί διάβρωση είναι η υγρασία. Σε πολύ ξηρά κλίματα, όπως η έρημος, ο χάλυβας μπορεί να μείνει λαμπερός χωρίς να έχει θαμπωθεί για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για να θεωρήσουμε την ατμόσφαιρα διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να περιέχει τουλάχιστον 60% υγρασία (Denny, 1996) .

- ❖ *Γαλβανική διάβρωση.* Η γαλβανική διάβρωση μπορεί να οριστεί η διάβρωση η οποία επέρχεται ως αποτέλεσμα σύνδεσης δυο διαφορετικών μετάλλων μέσα σε αγώγιμο, διαβρωτικό περιβάλλον. Η διάβρωση προκαλείται λόγω της διαφοράς δυναμικού που υπάρχει ανάμεσα στα δυο μέταλλα. Το

ευγενέστερο μέταλλο αποτελεί την κάθοδο όπου γίνεται και η αναγωγή των ιόντων και δεν διαβρώνεται, ενώ το άλλο μέταλλο αποτελεί την άνοδο και διαβρώνεται. Το φαινόμενο της γαλβανικής διάβρωσης επηρεάζεται σημαντικά από την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων και την αγωγιμότητα του ηλεκτρικού ρεύματος (Hack, 1988 ; Denny, 1996).

Το σχήμα 2 δείχνει ένα παράδειγμα γαλβανικής διάβρωσης μεταξύ χάλυβα και ανοξείδωτου χάλυβα που είναι ενωμένοι με οξυγονοκόλληση. Ο χάλυβας είναι πιο ενεργός σε σύγκριση με τον ανοξείδωτο, με αποτέλεσμα να διαβρώνεται κοντά στην συγκόλληση (Denny, 1996).



Σχήμα 2: Γαλβανική διάβρωση μεταξύ χάλυβα και ανοξείδωτου χάλυβα που είναι ενωμένοι με οξυγονοκόλληση (Denny, 1996).

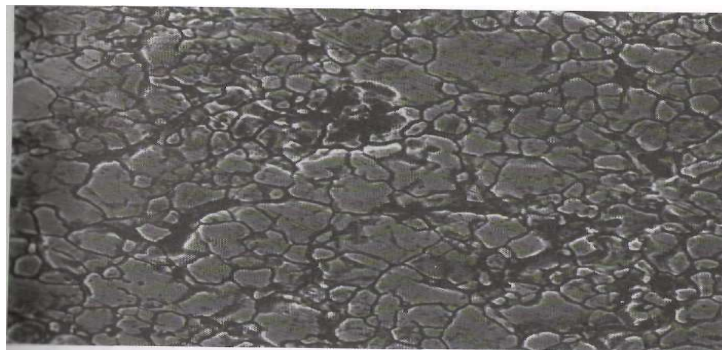
❖ *Διάβρωση με ρωγμές.* Έντονη τοπική διάβρωση συμβαίνει συχνά στη μεταλλική επιφάνεια που είναι εκτιθέμενη στο διαβρωτικό περιβάλλον με τη μορφή ρηγματώσεων ή εσοχών. Είναι αποτέλεσμα τοπικής διαφοράς συγκέντρωσης οξυγόνου (Παπαστεργιαδης,1996 ; Schweitzer, 2004).

Το υλικό το οποίο είναι υπεύθυνο για το σχηματισμό ρωγμών δεν χρειάζεται να είναι μεταλλικό. Ξύλο, πλαστικό, γυαλί, ελαστικό, κερι και

μικροοργανισμοί, έχει αναφερθεί ότι είναι υπεύθυνα για την διάβρωση με ρωγμές (Schweitzer,2004).

❖ *Διάβρωση με βελονισμούς.* Το είδος αυτό της διάβρωσης έχει έντονο τοπικό χαρακτήρα και εμφανίζεται με τη δημιουργία κοιλοτήτων οι οποίες έχουν μικρότερη διάμετρο αλλά μεγαλύτερο βάθος από ότι στο είδος της διάβρωσης με ρωγμές. Η έναρξη σχηματισμού μιας κοιλότητας επέρχεται όταν μια χημική διαδικασία αποικοδόμησης εκθέτη μια ξεχωριστή θέση πάνω στη μεταλλική επιφάνεια σε βλαπτικά είδη ιόντων όπως τα χλωριούχα ιόντα. Οι κοιλότητες μεγαλώνουν εάν η γρήγορη επαναπαθητικοποίηση δεν σταματήσει τον σχηματισμό υψηλών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων που παράγονται από τη διάλυση στο σημείο έναρξης σχηματισμού τις κοιλότητας. Στην πράξη η διάβρωση με βελονισμούς είναι πολύ δύσκολο να αντιμετωπιστεί με εργαστηριακές μεθόδους ενώ είναι και αρκετά επικίνδυνη επειδή οδηγεί σε καταστροφή των μεταλλικών κατασκευών με μικρή απώλεια βάρους και σε μικρό χρονικό διάστημα (Παπαστεργιαδης,1996; Moavenzadeh, 1990).

❖ *Περικρυσταλλική διάβρωση.* Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι το είδος της διάβρωσης κατά το οποίο το φαινόμενο της διάβρωσης εξελίσσεται στα όρια των κρυστάλλων του μεταλλικού πλέγματος, χωρίς οι ίδιοι οι κόκκοι να διαβρωθούν. Ο μηχανισμός είναι ηλεκτροχημικός και εξαρτάται από την παρουσία τοπικών κελιών στα όρια των κόκκων, που συνήθως δημιουργούνται από τη παρουσία κατακρημνισμάτων δεύτερης φάσης στα όρια των κόκκων. Η συνεχής προσβολή κατά μήκος του ορίου του κόκκου μπορεί εύκολα να παρατηρηθεί στο μικροσκόπιο όπως φαίνεται στο σχήμα 3 (ASM Handbook, 2006).



Σχήμα 3: Περικρυσταλλική διάβρωση μιας ευαισθητοποιημένης ωστενιτικής ανοξειδωτής επιφάνειας εξεταζόμενη με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Denny, 1996).

❖ *Εκλεκτική διάβρωση.* Όταν ένα υλικό αποτελείται από διαφορετικά συστατικά, αυτά συνήθως διαβρώνονται και διαφορετικά. Η εκλεκτική διάβρωση είναι αποτέλεσμα απομάκρυνσης ενός μετάλλου από ένα κράμα. Το πιο συχνό παράδειγμα εκλεκτικής διάβρωσης είναι διάβρωση ψευδαργύρου σε κράμα μπρούτζου (Fordham, 1990).

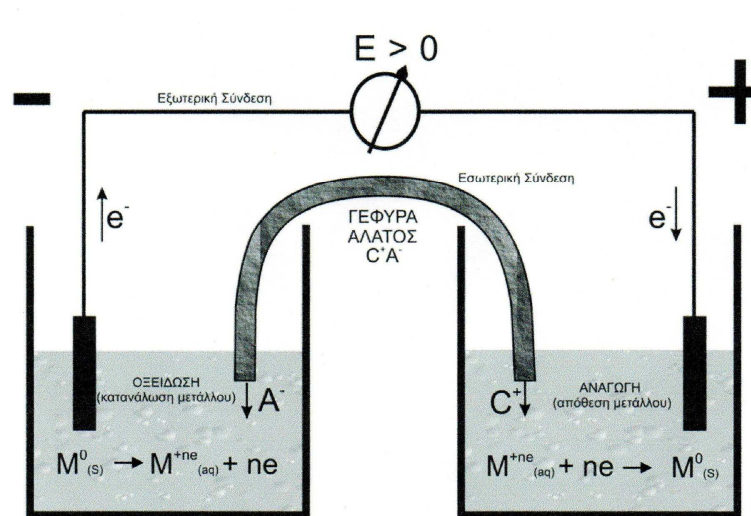
❖ *Σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση.* Το είδος αυτό της διάβρωσης αποτελεί ακραία περίπτωση του φαινομένου της διάβρωσης ενώ ο κύριος διαβρωτικός παράγοντας είναι μηχανικός. Η σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση εμφανίζεται με τη δημιουργία εσοχών λόγω της τοπικής εξάχνωσης του υλικού σαν αποτέλεσμα της δημιουργίας υποπίεσης. Το είδος αυτό της διάβρωσης αναπτύσσεται περισσότερο σε έλικες και σε πτερύγια τα οποία περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα. Οι διαβρωτικοί παράγοντες, που είναι η αιτία της διάβρωσης αυτής, είναι η σχετική ταχύτητα κίνησης του διαβρωτικού περιβάλλοντος στη μεταλλική επιφάνεια και οι μηχανικές τριβές που δημιουργούνται από την ύπαρξη αιωρούμενων σωματιδίων στο διαβρωτικό περιβάλλον. Το είδος αυτό διαφέρει από άλλα είδη διάβρωσης, και ως προς τον μηχανισμό που εκδηλώνεται το φαινόμενο της διάβρωσης (Aliabadi et al., 1991).

❖ *Διάβρωση λόγω καταπόνησης.* Η διάβρωση αυτού του τύπου έχει πολλή μεγάλη σημασία για τους σχεδιαστές και μηχανικούς διότι έχει καταστροφικά αποτελέσματα σε κατασκευές με πολλά επίπεδα και μεγάλο κόστος για τις βιομηχανίες. Είναι αποτέλεσμα της ταυτόχρονης δράσης του διαβρωτικού περιβάλλοντος και των μηχανικών, εσωτερικών ή εξωτερικών, τάσεων (Παπαστεργιάδης, 1996).

#### **2.2.4. Ηλεκτροχημική φύση διάβρωσης σε υδατικά διαλύματα**

Η υδατική διάβρωση είναι αποτέλεσμα χημικής αποικοδόμησης που προκύπτει από τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μεταξύ μετάλλων διαφορετικού ηλεκτρικού δυναμικού τα οποία είναι συνδεδεμένα σε υδατικό περιβάλλον. Με

λίγα λόγια η αρχή της διάβρωσης είναι βασισμένη στην ηλεκτροχημεία και μπορεί να επεξηγηθεί από ένα ηλεκτροχημικό κελί. Το κελί αποτελείται από δύο ενωμένα ηλεκτρόδια, από μία άνοδο και μία κάθοδο, τα οποία έρχονται σε επαφή με έναν ηλεκτρολύτη ο οποίος επιτρέπει την κίνηση των ιόντων, κατιόντων και ανιόντων προς αντίθετες κατευθύνσεις. Σε αυτή την περίπτωση ο ηλεκτρολύτης είναι το υδατικό διάλυμα. Όταν επέρχεται η διάβρωση, λαμβάνει χώρα ταυτόχρονα και μια διαδικασία οξείδωσης στην άνοδο και αναγωγής στην κάθοδο αντίστοιχα, όπου ονομάζεται διαδικασία οξειδοαναγωγής( Ραφαηλίδης, 2004). Σχεδόν όλες η διαδικασίες μεταλλικής διάβρωσης περιλαμβάνουν μεταφορά ηλεκτρικού φορτίου μέσα σε υδατικό διάλυμα (Denny,1996).



Σχήμα 4: Αρχή λειτουργίας γαλβανικού κελιού (Πετρογιάννης 2005)

### 2.2.5. Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

Όταν ένα μέταλλο διαβρώνεται, άτομα του μετάλλου διαχέονται από την επιφάνεια του ως κατιόντα αφήνοντας στην επιφάνεια περίσσεια ηλεκτρονίων. Η διάλυση αυτή του μετάλλου αναφέρεται ως ανοδική αντίδραση και η επιφάνεια στην οποία λαμβάνει χώρα ονομάζεται άνοδος. Η αντίδραση είναι η ακόλουθη:



Όπου M σημαίνει το άτομο που βρίσκεται στη επιφάνεια του μετάλλου και πηγαίνει στο διάλυμα ως ιόν  $M^{n+}$ , όπου  $n=1,2$  κ.λπ. Ταυτόχρονα η αναγωγική

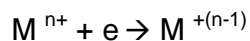


ή καθοδική αντίδραση μπορεί να περιγραφεί με μια από τις παρακάτω αντιδράσεις:

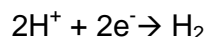
- ✓ Απόθεση μετάλλων



- ✓ Αναγωγή μεταλλικών ιόντων.

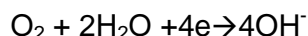


- ✓ Απελευθέρωση αέριου υδρογόνου από διαλύματα απαλλαγμένα από αέρα και οξυγόνο

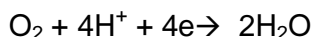


- ✓ Αναγωγή του διαλυμένου οξυγόνου σε αεριζόμενα διαλύματα

Στην περίπτωση ουδέτερου ή βασικού διαλύματος



Στην περίπτωση όξινου διαλύματος



Η ολική αντίδραση που γίνεται μέσα στο ηλεκτροχημικό κελί είναι η άνοδος με μία από καθοδικές παραπάνω αντιδράσεις. Ο αριθμός των ηλεκτρονίων που φεύγουν από την άνοδο πρέπει να είναι ο ίδιος με τον αριθμό ηλεκτρονίων που περιλαμβάνονται αντίστοιχα στην κάθοδο, διότι δεν πρέπει να υπάρχει συσσώρευση των ηλεκτρονίων. Η ροή των ηλεκτρονίων από την άνοδο στην κάθοδο γίνεται δια μέσου ηλεκτρικού αγωγού ενώ τα ιόντα από την άνοδο διέρχονται δια μέσου του ηλεκτρολύτη στην κάθοδο (Ραφαηλίδης, 2004 ; Anderson,2005 ; Denny,1996).

### **2.2.6. Ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων**

Η κατάταξη των μετάλλων σύμφωνα με την τιμή του κανονικού δυναμικού οξειδοαναγωγής του υδρογόνου ( $E_H$ ) αποτελεί την ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων και δίνεται στον Πίνακα 2, στον οποίο έχει συμπεριληφθεί και το στοιχείο αναφοράς, δηλαδή, το υδρογόνο. Όσο μεγαλύτερη αρνητική τιμή  $E_H$  έχει ένα μέταλλο, τόσο μεγαλύτερη είναι η τάση του μετάλλου για διάβρωση. Με βάση την ηλεκτροχημική τους σειρά ο κασσίτερος διαβρώνεται βραδύτερα από το σίδηρο. Για το λόγο αυτό στο λευκοσίδηρο ο κασσίτερος καλύπτει

πλήρως την επιφάνεια του σιδήρου, προκειμένου να τον προστατεύσει από τη διάβρωση (Καρακασίδης, 1989 ; Μπλούκας, 2004).

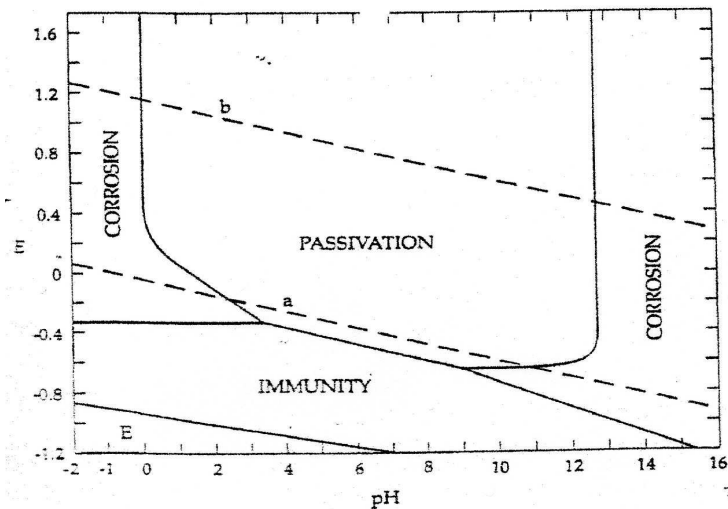
Πίνακας 2: Ηλεκτροχημική σειρά μετάλλων (Μπλούκας, 2004).

Μέταλλο	Αντίδραση ισορροπίας	$E_H$ (Volts)
Χρυσός	$Au^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Au$	+ 1.50
	$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2O$	+1.23
Χαλκός	$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu$	+ 0.34
Υδρογόνο	$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0.00 (Εξ ορισμού)
Μόλυβδος	$Pb^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Pb$	-0.13
Κασσίτερος	$Sn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Sn$	-0.14
Σίδηρος	$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe$	-0.44
Χρώμιο	$Cr^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Cr$	-0.74
Αργίλιο	$Al^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Al$	-1.66

### 2.2.7. Διάγραμμα Pourbaix

Το διάγραμμα δυναμικού- pH είναι γνωστό ως διάγραμμα Pourbaix. Τα διαγράμματα Pourbaix, όπου πήραν και το όνομα του δημιουργού τους, εμφανίστηκαν το 1938. Τα διαγράμματα Pourbaix είναι κατάλληλα για τη μελέτη της διάβρωσης. Δείχνουν τις περιοχές που η διάβρωση είναι θερμοδυναμικά δυνατή, περιοχές όπου το προϊόν της αντίδρασης είναι στερεό και μπορεί να εμποδίσει την διάβρωση και τέλος περιοχές που είναι ενεργές στην διάβρωση (Perez, 2004).

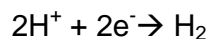
Ένα απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix του συστήματος Sn-H<sub>2</sub>O παρουσιάζεται στο σχήμα 5, όπου φαίνονται οι περιοχές καταστάσεων μη προσβολής, διάβρωσης και παθητικότητας. Στο διάγραμμα του Sn δεν λαμβάνει χώρα διάβρωση του Sn στη ζώνη της μη προσβολής. Όμως η παρουσία άλλων ιόντων, αυτών που σχηματίζουν σύμπλοκες ενώσεις με τον Sn μεταβάλλουν σημαντικά τα όρια των περιοχών (Wet et al., 1993).



Σχήμα 5: Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα Sn-H<sub>2</sub>O (Wet et al., 1993).

### 2.2.8. Παράγοντες επίδρασης του ρυθμού διάβρωσης ενός μετάλλου

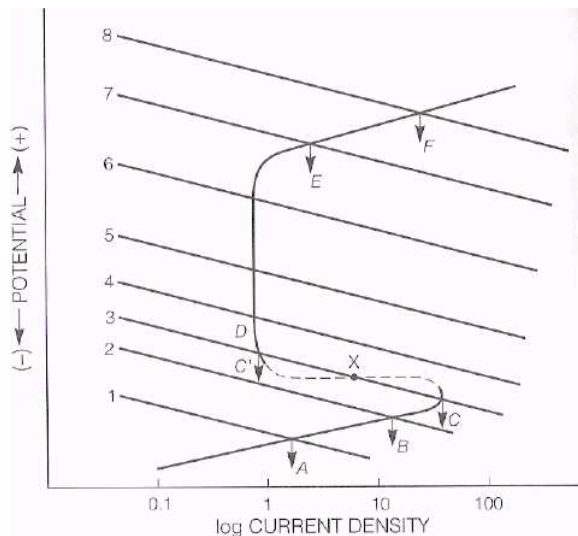
*α. Πόλωση ηλεκτροδίων.* Η πόλωση ηλεκτροδίων είναι η κατάσταση εκείνη κατά την οποία η ηλεκτροχημική σειρά μεταξύ των μετάλλων μεταβάλλεται με την επίδραση διάφορων παραγόντων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να μειώνεται η διαφορά δυναμικού μεταξύ των μετάλλων και συνεπώς και ο ρυθμός της διάβρωσης. Κατά τη διάβρωση ενός μετάλλου που ενεργεί ως άνοδος ελευθερώνονται ηλεκτρόνια τα οποία εξουδετερώνονται στο ηλεκτρόδιο της καθόδου από τα ιόντα του υδρογόνου που βρίσκονται στον ηλεκτρολύτη κατά την αντίδραση:



Σημαντικό μέρος του αερίου H<sub>2</sub> που παράγεται στην κάθοδο διαφεύγει στο περιβάλλον. Ωστόσο, ορισμένες φυσαλίδες προσκολλώνται στην κάθοδο όπου σχηματίζουν ένα επιφανειακό στρώμα. Αυτό παρεμποδίζει την επαφή του ηλεκτρολύτη με την κάθοδο και αντιστρέφει την φορά ροής των ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την άνοδο, δημιουργείται δηλαδή πόλωση καθόδου (Robertson, 1998).

*β. Θερμοκρασία.* Η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ρυθμό της διάβρωσης, καθώς περισσότερα μόρια ή ιόντα ενεργοποιούνται και αντιδρούν μεταξύ τους. Επίσης, με την αύξησή της αυξάνεται και ο ρυθμός διάχυσης των μορίων ή των ιόντων στον ηλεκτρολύτη (Robertson, 1998).

γ. Συγκέντρωση οξειδωτικού παράγοντα. Αυξάνοντας την συγκέντρωση του οξειδωτικού παράγοντα στο διάλυμα αυξάνεται και ο ρυθμός διάβρωσης του μετάλλου. Σύμφωνα με το σχήμα 6 αυξάνοντας την συγκέντρωση του οξειδωτικού παράγοντα από την καμπύλη 1 στην καμπύλη 2, ο ρυθμός διάβρωσης και το δυναμικό διάβρωσης αυξάνονται από A σε B όπως για ένα συνηθισμένο μέταλλο ή κράμα. Αυξάνοντας την συγκέντρωση στην καμπύλη 3 το κράμα μπορεί να υπάρξει είτε στην ενεργή περιοχή C είτε στην παθητική περιοχή D. Στο σημείο X το δυναμικό δεν είναι σταθερό και αυτή η περιοχή δεν παρατηρείται ποτέ αν επέλθει η παθητικοποίηση από αδιάλυτους οξειδωτικούς παράγοντες. Αυξάνοντας την συγκέντρωση από 4 σε 5 η παθητικοποιημένη περιοχή μένει σταθερή και ο ρυθμός διάβρωσης πέφτει στις χαμηλότερες τιμές παθητικοποίησης κοντά στο D. Αυξάνοντας περισσότερο την συγκέντρωση από 7 σε 8 επέρχεται η υπερπαθητικοποίηση και ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται από E σε F (Ahmad, 2006).



Σχήμα 6: Αποτέλεσμα της συγκέντρωσης οξειδωτικού παράγοντα στη διάβρωση ενός ενεργού- παθητικού κράματος (Ahmad, 2006).

### 2.3. Διάβρωση Λευκοσιδήρου

Η επιφάνεια του λευκοσιδήρου συνίσταται στο μεγαλύτερο μέρος της από Sn, σε μικροσκοπικά σημεία από κράμα  $\text{FeSn}_2$  και σε άλλα σημεία από

χάλυβα. Τα μικροσκοπικά αυτά σημεία είναι αποτέλεσμα των πόρων και των αμυχών που προκύπτουν στην επιφάνεια του στρώματος του κασσιτέρου κατά τη διάρκεια παραγωγής και της χρήσης του λευκοσιδήρου. Ο ηλεκτρολυτικά παραγόμενος λευκοσίδηρος περιέχει μια λεπτή στοιβάδα κράματος κασσιτέρου-σιδήρου που είναι ηλεκτροθετικότερη της κύριας στοιβάδας του χάλυβα και επίσης της στοιβάδας του κασσιτέρου οπότε δρα ως χημικά αδρανές φράγμα που προστατεύει από προσβολή το στρώμα του χάλυβα. Ο ρόλος του φράγματος είναι να παρεμποδίζει αύξηση της καθοδικής επιφάνειας του σιδήρου. Οπότε το πόσο συνεχές είναι το στρώμα της στοιβάδας του κράματος έχει ουσιαστική επίδραση στον ρυθμό διάβρωσης (Ραφαηλίδης, 2004) .

### **2.3.1. Διάβρωση αλακάριστων κονσερβών λευκοσιδήρου**

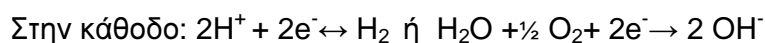
Στις αλακάριστες κονσέρβες λευκοσιδήρου, δηλαδή εκείνες που δεν είναι καλυμμένες με βερνίκι, ο σίδηρος καλύπτεται και από τις δυο επιφάνειές του με λεπτό στρώμα κασσιτέρου. Διακρίνονται δύο περιπτώσεις διάβρωσης:

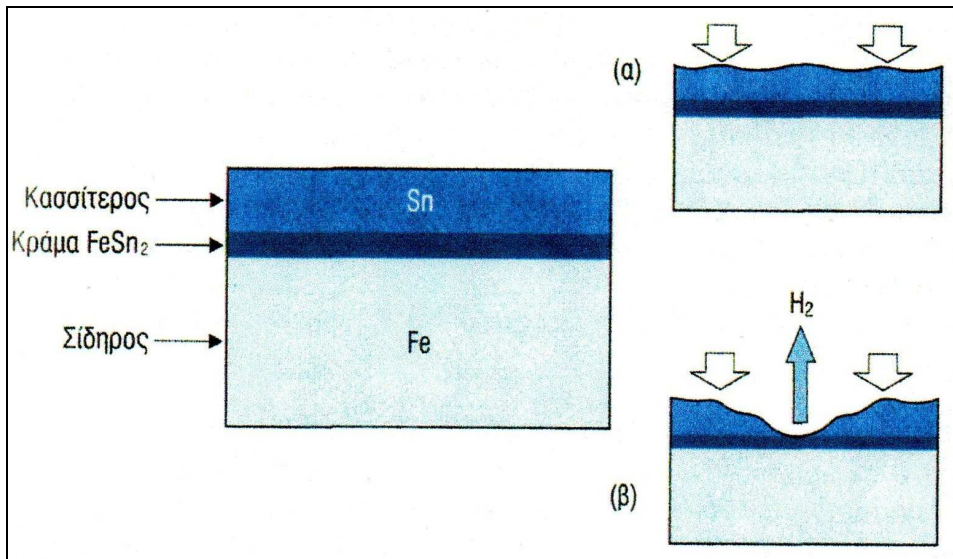
- ❖ Η διάλυση του κασσιτέρου, που οδηγεί στην **αποκασσιτέρωση** και
- ❖ Η διάλυση του σιδήρου, που οδηγεί σε **διάβρωση με βελονισμό** (Μπλούκας, 2004) .

Το είδος της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα σε μια αλακάριστη κονσέρβα λευκοσιδήρου εξαρτάται από τη φύση του συσκευασμένου προϊόντος, η οποία καθορίζει αν ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος ή ως κάθοδος. Ορισμένα συστατικά των τροφίμων σχηματίζουν με τον κασσίτερο διαλυτά σύμπλοκα. Αυτά μειώνουν τη δραστικότητα των ιόντων  $\text{Sn}^{2+}$  με τα οποία ο κασσίτερος βρίσκεται σε ισορροπία, με αποτέλεσμα να αντιστρέφεται η ηλεκτροχημική σειρά μεταξύ κασσιτέρου και σιδήρου (Aplincourt et al., 1996).

#### **2.3.1.1. Αποκασσιτέρωση**

Κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της κονσέρβας, ο κασσίτερος ενεργεί ως άνοδος, με αποτέλεσμα να διαλύεται και να προστατεύει το σίδηρο που ενεργεί ως κάθοδος (σχήμα 7). Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα κατά την αποκασσιτέρωση είναι:





Σχήμα 7: Αποκασιτέρωση αλακάριστων κονσερβών, (α) Κανονική, (β) Ταχεία (Μπλούκας, 2004)

Η διάλυση του κασσιτέρου έχει δυο θετικές επιδράσεις στο συσκευασμένο προϊόν.

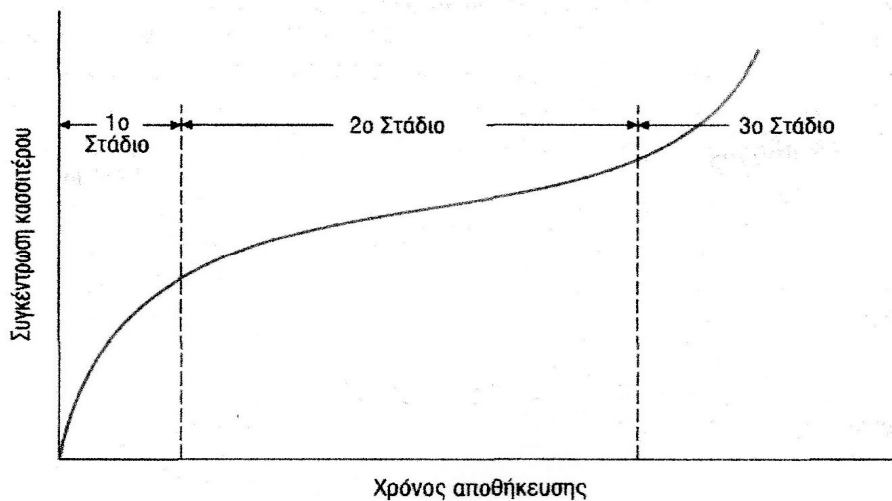
1. Προσφέρει ηλεκτροχημική προστασία στο σίδηρο από τη διάβρωση. Ο σίδηρος αποτελεί το βασικό δομικό στοιχείο της κονσέρβας και η διάβρωσή του προκαλεί έντονα προβλήματα στην ποιότητα του προϊόντος
2. Δημιουργείται αναγωγικό περιβάλλον κατά το οποίο το οξυγόνο που παραμένει στο εσωτερικό της κονσέρβας τη στιγμή μετά το ερμητικό της κλείσιμο καταναλώνεται γρήγορα σύμφωνα με την αντίδραση. Έτσι, περιορίζεται η οξείδωση του προϊόντος και προστατεύονται το χρώμα, το άρωμα και τα θρεπτικά του στοιχεία (Ahmad, 2006).

Η αποκασιτέρωση των αλακάριστων κονσερβών διακρίνεται σε:

1. Κανονική (σχήμα 7α): Χαρακτηρίζεται από βραδεία μεταφορά κασσιτέρου στο προϊόν. Λαμβάνει χώρα σε προϊόντα με χαμηλό pH, όπως οι κονσέρβες φρούτων εσπεριδοειδών, ροδάκινου, που είναι πλούσια σε τρυγικό, κιτρικό και οξαλικό οξύ και σε προϊόντα πλούσια σε θειούχα αμινοξέα, όπως λαχανικά, κρέας (Μπλούκας, 2004) .

2. Ταχεία (σχήμα 7β): Χαρακτηρίζεται από τη μεταφορά μεγάλης ποσότητας κασσιτέρου στο προϊόν και την έντονη παραγωγή υδρογόνου, κυρίως λόγω της εκλεκτικής εξουδετέρωσης των  $H^+$  στην επιφάνεια του σιδήρου. Συμβαίνει όταν, το στρώμα του κασσιτέρου στο λευκοσίδηρο είναι πολύ λεπτό, το προϊόν είναι έντονα διαβρωτικό και στο προϊόν που υπάρχουν επιταχυντές, κυρίως νιτρικά. Προϊόντα στα οποία συμβαίνει ταχεία αποκασσιτέρωση είναι ο χυμός λεμονιού, οι φράουλες (Μπλούκας, 2004).

**Στάδια αποκασσιτέρωσης:** Η αποκασσιτέρωση μιας αλακάριστης κονσέρβας που περιέχει όξινα τρόφιμα συντελείται σε τρία στάδια (σχήμα 8):



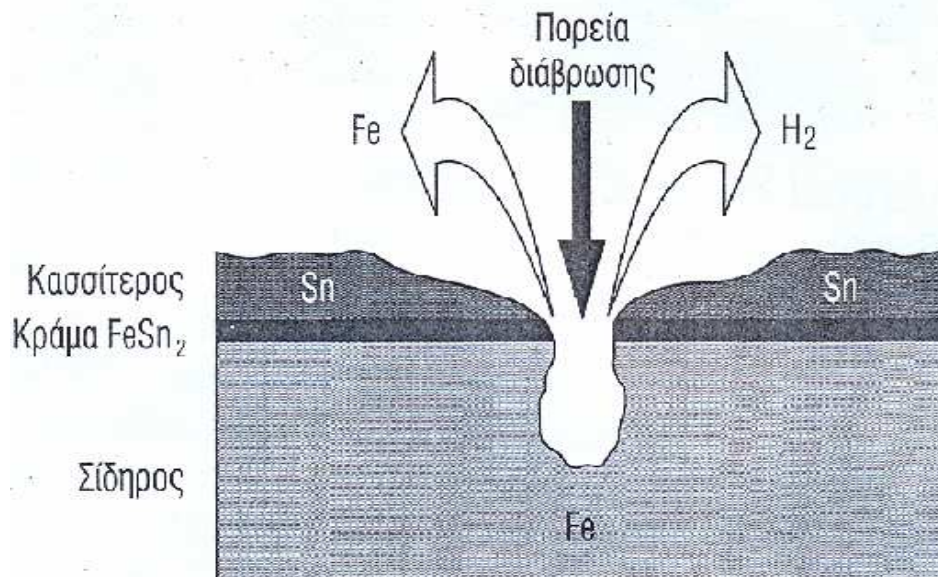
Σχήμα 8: Στάδια διάβρωσης στην αλακάριστη κονσέρβα (Ραφαηλίδης, 2004)

Το πρώτο στάδιο αποκασσιτέρωσης αρχίζει αμέσως μετά το γέμισμα και το κλείσιμο της κονσέρβας που το προϊόν έρχεται σε επαφή με τον λευκοσίδηρο. Στη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας και τις πρώτες 4-15 ημέρες της αποθήκευσης ο ρυθμός αποκασσιτέρωσης στην αλακάριστη κονσέρβα είναι υψηλός, επειδή στο εσωτερικό της κονσέρβας υπάρχει μικροποσότητα οξυγόνου. Αυτό εξουδετερώνει τα ηλεκτρόνια, με αποτέλεσμα να μην παρατηρείται παραγωγή αερίου υδρογόνου. Μετά την εξάντληση του οξυγόνου και τη δημιουργία αναερόβιων συνθηκών στο εσωτερικό της κονσέρβας η αποκασσιτέρωση συνεχίζεται με τον ίδιο περίπου ρυθμό, μέχρις ότου εξαντληθούν και άλλες ουσίες, που δρουν ως αποπολωτές. Στη συνέχεια η αποκασσιτέρωση προχωρεί, για μεγάλη χρονική περίοδο που διαρκεί μέχρι

και δυο έτη, με βραδύ ρυθμό και μικρή ταχύτητα έκλυσης υδρογόνου. Όταν όμως με τη συνεχιζόμενη αποκασιτέρωση αποκαλυφθούν μεγάλες επιφάνειες χάλυβα, τότε η προστασία που προσφέρει ο κασσίτερος στο σίδηρο δεν είναι αποτελεσματική. Στο στάδιο αυτό αρχίζει να διαλύεται ο σίδηρος με έκλυση μεγάλης ποσότητας υδρογόνου, η οποία προκαλεί τη διόγκωση της κονσέρβας (Robertson, 1998).

#### 2.3.1.2. Διάβρωση με βελονισμό

Αν κάτω από τις συνθήκες που επικρατούν στο εσωτερικό της κονσέρβας ο κασσίτερος ενεργεί ως κάθοδος τότε παραμένει ανέπαφος, ενώ ο σίδηρος διαλύεται και η κονσέρβα διαβρώνεται με βελονισμό. Η διάβρωση των αλακάριστων κονσερβών με βελονισμό λαμβάνει χώρα σε προϊόντα με έντονη διαβρωτική ικανότητα, ανθρακούχα αναψυκτικά και σε κονσερβοποιημένα αχλάδια (Fellows, 2000).



Σχήμα 9: Διάβρωση αλακάριστης κονσέρβας με βελονισμό (Μπλούκας, 2004)

#### 2.4. Διαβρωτική ικανότητα τροφίμων

Η διαβρωτική ικανότητα των τροφίμων εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, κυρίως από την οξύτητα του τροφίμου, και την παρουσία σε αυτό φωσφορικών, ανθοκυανινών, από την ποσότητα οξυγόνου που παραμένει



στην κονσέρβα, από την παρουσία άλλων ουσιών που δρουν ως επιταχυντές διάβρωσης και την παρουσία οργανικών οξέων (Μπλούκας, 2004).

#### **2.4.1. Επίδραση οργανικών οξέων στη διάβρωση**

Μεταξύ των κυρίων συστατικών των τροφίμων είναι και τα φυσικά οξέα, όπως το κιτρικό οξύ, το τρυγικό οξύ, το οξαλικό. Τα οργανικά οξέα αποτελούν μια από τις σπουδαιότερες ομάδες χημικών και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στην βιομηχανία. Τα οργανικά οξέα είναι κατηγοριοποιημένα ως αδύναμα οξέα αλλά παρέχουν αρκετά πρωτόνια ώστε να ενεργούν ως αληθινά οξέα κοντά στα περισσότερα μέταλλα. Τα άνυδρα οργανικά οξέα είναι πολύ διαβρωτικά και με τη προσθήκη μικρού ποσοστού νερού αυξάνουν την αντίσταση στη διάβρωση σε πολλά κράματα. Στην πραγματικότητα η διαβρωτικότητα ενός οξέος εξαρτάται από το μοριακό του βάρος. Όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του οξέος τόσο λιγότερο διαβρωτικό είναι. Η αιτία της διάβρωσης από οργανικά οξέα είναι λίγο περίπλοκη διότι τα οργανικά οξέα δεν χρησιμοποιούνται ως καθαρά οξέα αλλά συνήθως αποτελούν μίγματα με ανόργανα οξέα, άλατα και οργανικούς διαλύτες. Επίσης χρησιμοποιούνται και σαν διαλύτες για άλλες χημικές αντιδράσεις (ASM Handbook, 2006 ; Davis, 1994 ;Francis et al.,1988 ).

##### **2.4.1.1. Μυρμηκικό Οξύ**

Το μυρμηκικό οξύ είναι το απλούστερο από τα καρβονικά οξέα, με χημικό τύπο HCOOH. Είναι πολύ πιο διαβρωτικό από το οξικό οξύ, όπως φαίνεται στον Πίνακα 3. Αυτό συμβαίνει διότι η διηλεκτρική σταθερά του είναι μεγαλύτερη από του οξικού οξέος, ιονίζεται πιο εύκολα από τα οξικό οξύ επομένως είναι και πιο διαβρωτικό από αυτό (Davis,2001).

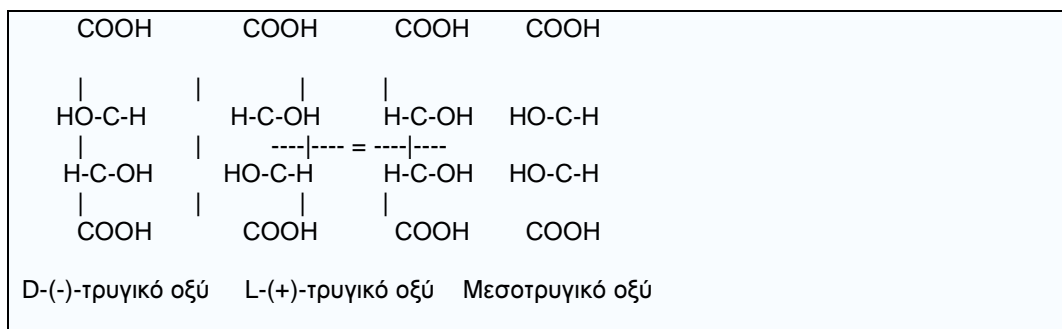
Πίνακας 3: Ρυθμός διάβρωσης για κράμα 6B (UNSR30016) σε διαλύματα μυρμηκικού και οξικού οξέος που βρίσκονται σε συνθήκες βρασμού

<b>Οξέα</b>	<b>Συγκέντρωση %</b>	<b>mm / gr</b>
<b>Οξικό οξύ</b>	10	< 0,01
	30	<0,02
	50	<0,01
	70	<0,01
	99	<0,01

<b>Μυρμηκικό οξύ</b>	10	0,51
	30	0,66
	50	0,10
	70	0,27
	88	0,58

#### 2.4.1.2. Τρυγικό οξύ

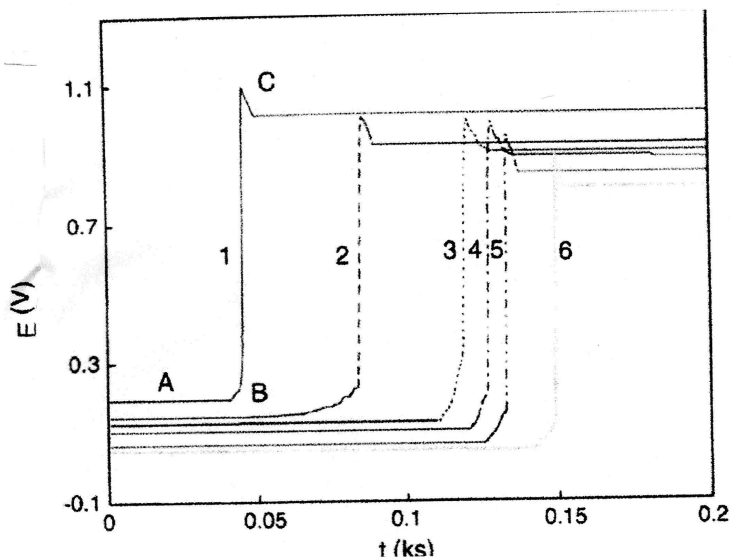
Το τρυγικό οξύ, είναι ένα φυσικό οργανικό καρβοξυλικό οξύ με χημικό τύπο  $C_4H_6O_6$ . Ανήκει στην οικογένεια των δι-καρβοξυλικών οξέων και είναι πολύ εύκολα διαλυτό στο νερό και στις αλκοόλες. Περιέχει δύο ομοιοειδώς ασύμμετρα άτομα άνθρακα με αποτέλεσμα να έχει τέσσερις στερεο-ισομερείς μορφές: δύο οπτικούς αντίποδες, το φυσικό L-(+)-τρυγικό οξύ και η εναντιομερής μορφή του D-(-)-τρυγικό οξύ, η ρακεμική μορφή του (DL) η οποία είναι μείγμα των δύο παραπάνω ισομερών σε αναλογία 1 προς 1 (σταφυλικό οξύ) και τέλος η οπτικά ανενεργός μεσομορφή (μεσοτρυγικό οξύ) (σχήμα 10) (Gawronski, 1999).



Σχήμα 10: Στερεο-ισομερείς μορφές τρυγικού οξέος (Gawronski, 1999).

Σύμφωνα με τους Rehim at al., η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του κασσιτέρου σε διαλύματα τρυγικού οξέος ερευνήθηκε με γαλβανοστατικές τεχνικές. Οι τεχνικές, αυτές, έγιναν σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος, με σταθερή ανοδική πυκνότητα ρεύματος  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  στους  $25^\circ\text{C}$ , όπως φαίνεται στο σχήμα 11. Οι ανοδικές καμπύλες παρουσιάζουν την ενεργό/παθητική μετάβαση. Στην έναρξη του ανοδικού ρεύματος, το ανοδικό δυναμικό του κασσιτέρου παραμένει σταθερό AB (ενεργή περιοχή διάλυσης). Μετά από έναν ορισμένο χρόνο (δηλ. χρόνο παθητικοποίησης  $t_p$ ), γίνεται μετάβαση από το σημείο B στο μέγιστο σημείο C και τείνει έπειτα να

σταθεροποιήσει την κατάσταση δυναμικού (παθητική περιοχή). Η γρήγορη άνοδος του δυναμικού οφείλεται στον παθητικό σχηματισμό υμενίων στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Είναι εμφανές ότι αύξηση της συγκέντρωσης του τρυγικού οξέος μειώνει τα ανοδικά δυναμικά στην ενεργή και παθητική περιοχή και καθυστερεί την παθητικοποίηση (Rehim et al.,2006).



Σχήμα 11: Καμπύλη δυναμικού –χρόνου για τον κασσίτερο σε  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  και  $25^{\circ}\text{C}$  σε διαφορετικές συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος. Καμπύλες: (1): 0.9M τρυγικό οξύ, (2) 1.0M τρυγικό οξύ, (3) 1.1M τρυγικό οξύ, (4)1.2M τρυγικό οξύ, (5) 1.3M τρυγικό οξύ, (6)1.5M τρυγικό οξύ (Rehim et al.,2006).

## 2.5. Τρόποι προστασίας από τη διάβρωση

Μόνο η απουσία ηλεκτρολύτη μπορεί να αποτρέψει τελείως τη διάβρωση. Δύο είδη μετάλλων σε επαφή αυξάνουν τις πιθανότητες διάβρωσης, επειδή δημιουργούν τις προϋποθέσεις για γαλβανικό στοιχείο. Αλλά και στο ίδιο μέταλλο μπορεί να δημιουργηθεί στοιχείο εξαιτίας διαφορετικής παραμόρφωσης ή διαφορετικής φάσης ή διαφορετικής συγκέντρωσης οξυγόνου στον ηλεκτρολύτη. Έτσι η προστασία από τη διάβρωση ακολουθεί τρεις κυρίως μεθόδους, οι οποίες είναι (Αντωνόπουλος, 1991):

α) *Προστατευτική επικάλυψη.* Είναι η πιο παλιά μέθοδος για την προφύλαξη ενός μετάλλου από τη διάβρωση. Ο γαλβανισμός είναι μέθοδος επικάλυψης με ψευδάργυρο κατά την οποία το υλικό, είτε σαν σύρμα είτε σαν

φύλλα, περνάει μέσα από λιωμένο ψευδάργυρο. Στους γαλβανισμένους χάλυβες, ακόμα και αν η κάλυψη δεν είναι πλήρης, το στοιχείο χάλυβας-ψευδάργυρος που εμφανίζεται στο ηλεκτρολυτικό περιβάλλον έχει τον ψευδάργυρο ως άνοδο και επομένως αυτός είναι που διαβρώνεται. Αντίθετα, μια κάλυψη από κασσίτερο προστατεύει το χάλυβα μόνο όταν είναι πλήρης, γιατί αλλιώς στο στοιχείο που δημιουργείται ο χάλυβας είναι η άνοδος. Και επειδή η μικρή ακάλυπτη επιφάνεια πρέπει να τροφοδοτήσει με ηλεκτρόνια όλη την υπόλοιπη, η διάβρωση μπορεί να είναι τοπική και πολύ γρήγορη. Χρησιμοποιούνται επίσης, κεραμικά υλικά, τα οποία δεν σχηματίζουν γαλβανικά στοιχεία, είναι σκληρά και αντέχουν στη θερμοκρασία. Είναι όμως εύθραυστα και είναι θερμοκοι μονωτές (Πετρογιάννης, 1991).

Η παθητικοποίηση (passivation), δηλαδή ο σχηματισμός προστατευτικού οξειδίου, είναι επίσης ένας τρόπος προστασίας. Σε πολλά μέταλλα, όπως ο σίδηρος, το νικέλιο, το χρώμιο, το τιτάνιο και το κοβάλτιο, ο ρυθμός διάβρωσης μειώνεται άνω κάποιου κρίσιμου δυναμικού Ερ. Κάτω από το Ερ το κράμα μετάλλων διαβρώνεται σχετικά με υψηλό ρυθμό. Παθητικοποίηση του σιδήρου μπορεί και να συμβεί σε ουδέτερα και κυρίως σε ασθενή αλκαλικά διαλύματα παρέχοντας σχεδόν τέλεια προστασία από την διάβρωση. Στα ουδέτερα και στα αλκαλικά διαλύματα τα παθητικοποιημένα φιλμ οξειδίου είναι θερμοδυναμικά σταθερά κατέχοντας χαμηλή διαλυτότητα οξειδίων σε αρκετά υψηλό pH.

Τέλος, οι παρεμποδιστές είναι ουσίες με πολυατομικά ιόντα, συνήθως ενώσεις των μεταβατικών στοιχείων, τα οποία προσροφώνται στην επιφάνεια της ανόδου σχηματίζοντας ένα προστατευτικό μονομοριακό στρώμα (Αντωνόπουλος, 1991).

*β) Αποφυγή δημιουργίας γαλβανικών στοιχείων.* Ο πιο απλός τρόπος είναι η αποφυγή χρησιμοποίησης δυο μετάλλων, ή ακόμη και αν χρησιμοποιηθούν θα χρειαστεί να μονωθούν ηλεκτρικά. Πρέπει να καθαρίζονται οι κατασκευές και να μην υπάρχουν μεγάλες διαφορές στην παραμόρφωση. Και βέβαια πάντα υπάρχουν τα γαλβανικά στοιχεία εξαιτίας της διαφορετικής φάσης, γι' αυτό ο κατασκευαστής θα πρέπει να γνωρίζει, κυρίως σε κράματα, τις πιθανές φάσεις και να χρησιμοποιηθεί σωστά το επεξεργασμένο υλικό (Αντωνόπουλος, 1991) .

γ) *Γαλβανική προστασία*. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται ταυτόχρονα και μια δεύτερη άνοδο από ένα πιο ενεργό υλικό. Έτσι η διάβρωση γίνεται σ' αυτή την άνοδο, ενώ η άνοδος με το υλικό έχει περιορισμένη διάβρωση. Η προστατευτική άνοδος μπορεί να αντικατασταθεί πριν τελειώσει. Ένας άλλος τρόπος γαλβανικής προστασίας είναι να συνδεθεί μια μικρή πηγή συνεχούς ρεύματος με το μέταλλο με το μέταλλο που πρέπει να προστατευτεί, ώστε να προσφέρουμε περίσσεια ηλεκτρονίων, μετατρέποντάς το έτσι σε κάθοδο (Αντωνόπουλος, 1991).

### 3. Σκοπός της εργασίας

Ο σκοπός της παρούσας εργασίας είναι:

Η μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του τρυγικού και μυρμηκικού οξέος, σε διάλυμα ισογλυκόζης 18° brix, στην μορφή- έκταση του φαινομένου της διάβρωσης σε λευκοσιδηρούχο περιέκτη, όπως αυτοί χρησιμοποιούνται στην βιομηχανία.

## 4. Πειραματικά Δεδομένα

### 4.1. Υλικά και Συσκευές

#### 4.1.1. Ισογλυκόζη και δοκίμια

Η προμήθεια της ισογλυκόζης ( 82° brix), η οποία χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή ισογλυκόζης 18° brix, έγινε από την εταιρεία BIAMIL, και των δοκιμών από την εταιρεία ΕΛΛΑΣ CAN. Το υλικό κατασκευής των δοκιμών είναι επικασσιτερωμένος χάλυβας και ο τύπος του σύμφωνα με το συμβολισμό κατά EYRONORM E 3/1 δηλαδή βάρος επικασσιτέρωσης σε  $g/m^2$  8,4/2,8 είναι (E3→8,4/8,4 - E1→2,8/2,8). Οι διαστάσεις των δοκιμών που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 3\*5 cm.

#### 4.1.2. Αντιδραστήρια

Όλα τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη ερευνητική δραστηριότητα ήταν αναλυτικής καθαριότητας ( AR).

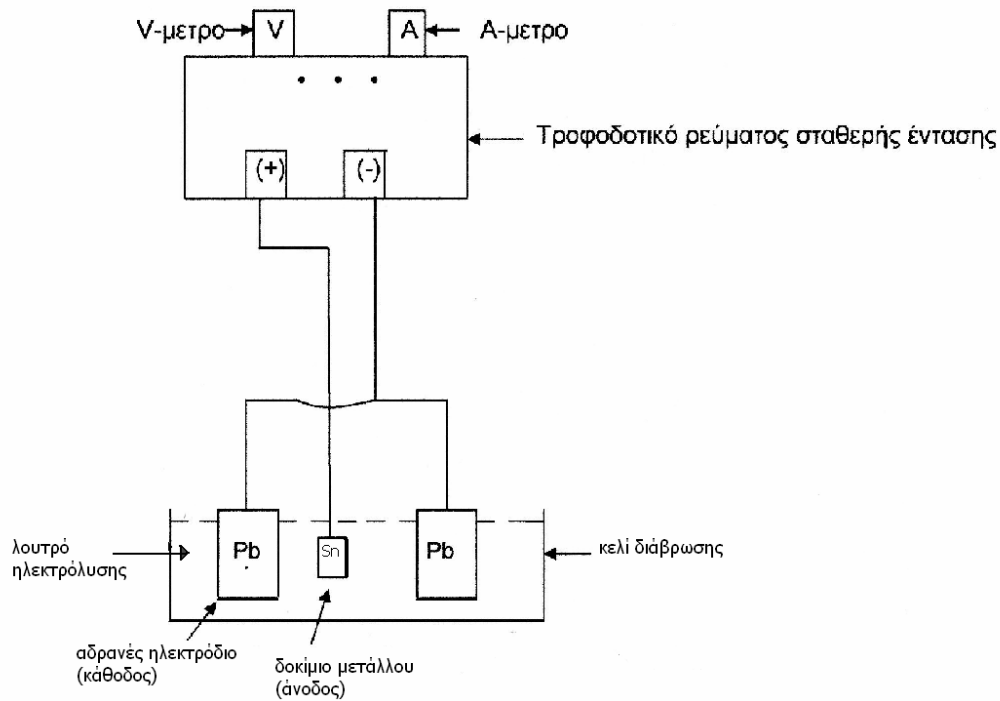
#### 4.1.3. Συσκευές

**✚ Διάταξη ανοδικής οξειδωσης (επιταχυνόμενης διάβρωσης) των δοκιμών.**

Η διάταξη που χρησιμοποιείται για την ανοδική οξείδωση των δοκιμών παρουσιάζεται στο σχήμα 12 και περιλαμβάνει:

1. Τροφοδοτικό συνεχούς ρεύματος σταθερής έντασης 1 mA /  $cm^2$ , στο τροφοδοτικό υπάρχει συνδεδεμένο ένα βολτάμετρο και ένα αμπερόμετρο ακριβείας και δυο διακόπτες, ένας για τη ρύθμιση της έντασης του ρεύματος και ένας για τη λειτουργία ή τη διακοπή του ηλεκτρικού κυκλώματος.
2. Κελί διάβρωσης: περιλαμβάνει το λουτρό ηλεκτρόλυσης και τα ηλεκτρόδια (άνοδο, κάθοδο).
3. Λουτρό ηλεκτρόλυσης: αυτό αποτελείται από σακχαροδιάλυμα με τις ανάλογες περιεκτικότητες μυρμηκικού και τρυγικού οξέος (κάνει το λουτρό αγώγιμο). Από το λουτρό ηλεκτρόλυσης δεν απομακρύνθηκε το διαλυμένο οξυγόνο και η διάβρωση έγινε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
4. Ηλεκτρόδια: υπάρχουν το δοκίμιο του μετάλλου (επικασσιτερωμένος χάλυβας) το οποίο αποτελεί την άνοδο και δύο αδρανή ηλεκτρόδια

μόλυβδου που αποτελούν την κάθοδο μεταξύ των οποίων τοποθετείται το προς οξείδωση δοκίμιο. Η επιφάνεια των καθοδικών ηλεκτροδίων είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με την επιφάνεια των ανοδικών δοκιμίων για να εξασφαλιστεί ομοιόμορφο ηλεκτρικό πεδίο μεταξύ των ηλεκτροδίων και ομοιόμορφος σχηματισμός του οξειδίου στην επιφάνεια του κασσιτέρου.



Σχήμα 12: Διάταξη ανοδικής οξείδωσης των δοκιμίων

✚ **Περιθλασίμετρο ακτίνων X**, της εταιρείας Panalytical, τύπου X'Pert Pro MPD, εξοπλισμένο με θερμαινόμενη τράπεζα δειγματοφορέα για την μελέτη των μεταπτώσεων κατά την ανάλυση φάσεων σε συνάρτηση με τη θέρμανση του δείγματος.

✚ **Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM)** της εταιρείας Carl Zeiss, τύπου EVO 50 XVP, με δυνατότητα λειτουργίας τόσο σε υψηλό κενό όσο και σε μεταβλητή πίεση, με διακριτική ικανότητα μέχρι 2,0 nm, εξοπλισμένο με συσκευή στοιχειακής μικροανάλυσης ακτίνων X (EDS) της εταιρείας Bruker AX S, τύπου Xflash Detector 4010.



✚ **Οπτικό μικροσκόπιο** της εταιρείας Zeiss, τύπου Axion Star, με προσαρμοσμένη φωτογραφική μηχανή.

✚ **Φασματογράφος ατομικής απορρόφησης**, της εταιρείας Perkin – Elmer model 2100, εξοπλισμένος με φούρνο γραφίτη.

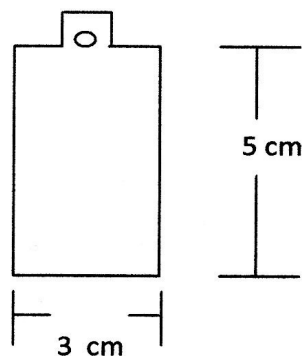
## 4.2. Εκτέλεση πειραματικής διαδικασίας

### 4.2.1. Παρασκευή διαλυμάτων

Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml παρασκευάζουμε σακχαροδιάλυμα ισογλυκόζης 18° brix 1000 ml με ανάλογες περιεκτικότητες μυρμηκικού οξέος 1–4 ‰ και τρυγικού οξέος 1– 4 ‰. Ακολουθεί μέτρηση του pH του σακχαροδιαλύματος και τοποθέτηση αυτού στο κελί διάβρωσης.

### 4.2.2. Προετοιμασία δοκιμίου

1. Γίνεται ακριβή μέτρηση των διαστάσεων του δοκιμίου που πρόκειται να οξειδωθεί, οι οποίες είναι για το μήκος 5 cm και το πλάτος 3cm, όπως φαίνεται στο σχήμα 13.



Σχήμα 13: Δοκίμιο για την μελέτη της διάβρωσης.

2. Ακολουθεί καθαρισμός και απολίπανση της επιφάνειας του δοκιμίου με ακετόνη.
3. Ζύγιση του δοκιμίου σε αναλυτικό ζυγό.

4. Σύνδεση της προεξοχής του δοκιμίου με το άκρο της ανόδου και μόνωση της σύνδεσης με μονωτική ταινία Teflon. Κάλυψη των άκρων των δοκιμίων περιμετρικά (εκτός της προς οξείδωση επιφάνεια) με παραφίνη η οποία προηγουμένως έχει θερμανθεί σε θερμαντικό μάτι ώστε να είναι εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον μόνο το εξωτερικό στρώμα του ελάσματος το οποίο περιλαμβάνει τον ελεύθερο κασσίτερο ώστε να επιτευχθεί ηλεκτρική μόνωση (η κάλυψη πραγματοποιείται με εμβάπτιση των άκρων του δοκιμίου στη ζεστή παραφίνη).
5. Τοποθέτηση του δοκιμίου μέσα στο λουτρό ηλεκτρόλυσης στην ειδική θέση του κελιού ηλεκτρόλυσης, έτσι ώστε το ηλεκτρόδιο της ανόδου (δοκίμιο) και τα ηλεκτρόδια της καθόδου να βρίσκονται παράλληλα τοποθετημένα.

#### **4.2.3. Εκτέλεση της ανοδικής οξείδωσης του δοκιμίου**

1. Έναρξη της ανοδικής οξείδωσης του δοκιμίου, διατηρώντας σταθερή την ένταση του ρεύματος  $1 \text{ mA/cm}^2$ , σ' όλη την διάρκεια της οξείδωσης (Spathis et al., 1995) .
2. Παραμονή του δοκιμίου σε αυτή την κατάσταση 24 h (Spathis et al., 1995) .
3. Απομάκρυνση του δοκιμίου από το λουτρό ηλεκτρόλυσης μετά το τέλος της οξείδωσης, αφαίρεση της μονωτικής ταινίας και πλύση με ακετόνη για τον καθαρισμό του δοκιμίου.
4. Ζύγιση του διαβρωμένου δοκιμίου σε αναλυτικό ζυγό και υπολογισμός της απώλειας βάρους του δοκιμίου κατά την διάβρωση.
5. Μετά από καλή ανάδευση του διαλύματος του λουτρού ηλεκτρόλυσης γίνεται μέτρηση του pH του.

Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται τέσσερις φορές για κάθε τιμή συγκέντρωσης μυρμηκικού και τρυγικού οξέος

### **4.3. Μέθοδοι ανάλυσης**

#### **4.3.1. Περιθλασίμετρο ακτινών X (X-Ray Diffraction)**

Η αναλυτική μέθοδος της περίθλασης ακτινών X, χρησιμοποιεί την περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας, γνωστού μήκους κύματος  $\lambda$ , πάνω

στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος για τον προσδιορισμό των εσωτερικών αποστάσεων  $d$ , βάσει του τύπου του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \eta \mu \theta$$

όπου  $n$  είναι η τάξη περίθλασης, οι αποστάσεις των κρυσταλλικών ενώσεων είναι χαρακτηριστικές, οπότε είναι δυνατή η αναγνώριση των ενώσεων (Χανδρινός, 2004).

Η πειραματική διαδικασία έγινε στο περιθλασίμετρο ακτίνων X (Σχήμα 14) που αποτελείται από μία πηγή ακτίνων X συγκεκριμένου μήκους κύματος, θάλαμο και τράπεζα τοποθέτησης του δείγματος, ανιχνευτή ακτίνων X (μετρητής Geiger), γωνιόμετρο και ηλεκτρονικό σύστημα με ηλεκτρονικό υπολογιστή.



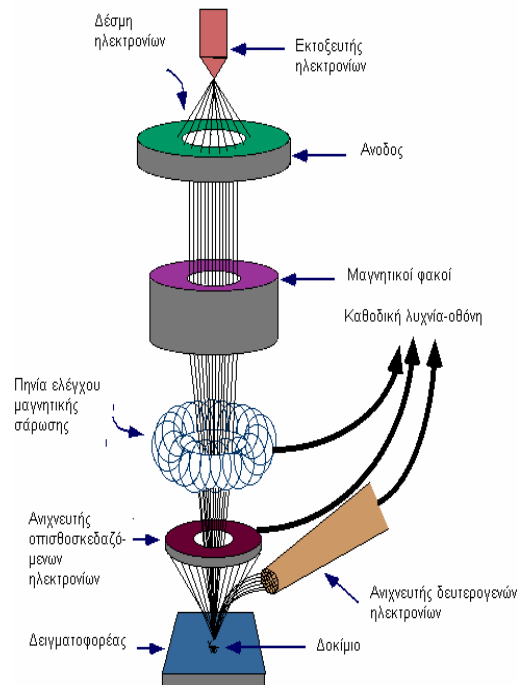
5.

Σχήμα 14. Περιθλασίμετρο ακτίνων X (Χατζηγιάννης κ.α., 1995)

#### 4.3.2. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ( SEM)

Η Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) είναι μία απεικονιστική τεχνική που επιτυγχάνει μεγάλες τιμές μεγέθυνσης, όπως φαίνεται στο σχήμα 15. Το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια αντί για φωτόνια για τον σχηματισμό μιας εικόνας. Μία δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται στο πάνω μέρος της διάταξης μέσω της θέρμανσης ενός μεταλλικού νήματος. Η δέσμη ηλεκτρονίων ακολουθεί μια κατακόρυφη διαδρομή διαμέσου του σωλήνα του μικροσκοπίου, στον οποίο προηγουμένως έχουμε δημιουργήσει κενό. Το κενό αυτό αποσκοπεί κατά πρώτο λόγο στην αποφυγή του παρεμποδισμού της δέσμης από αιωρούμενα σωματίδια και κατά δεύτερον στην αποτροπή του ιονισμού τους. Ο

καθορισμός της πορείας των ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται με την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών οι οποίοι εστιάζουν και κατευθύνουν την δέσμη προς το δείγμα. Με την πρόσκρουση της δέσμης στο δείγμα, άλλα ηλεκτρόνια –δευτερογενή- εκτοξεύονται από το δείγμα λόγω του φαινομένου της σκέδασης. Αυτά τα ηλεκτρόνια συλλέγονται από ανιχνευτές που τα μετατρέπουν σε ηλεκτρικό σήμα που στέλνεται σε μία οθόνη όπου προβάλλεται η εικόνα του δείγματος. Οι μεγεθύνσεις που μπορούν να επιτευχθούν μ’ αυτήν την μέθοδο είναι της τάξης των μερικών χιλιάδων. Επειδή το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια για την παραγωγή της εικόνας, απαιτείται τα δείγματα να είναι αγώγιμα. Προκειμένου να απεικονίσουμε τα μη αγώγιμα υλικά πρέπει να δημιουργήσουμε στην επιφάνεια τους μία αγώγιμη επικάλυψη ( Παναγιώτογλου, 2006).

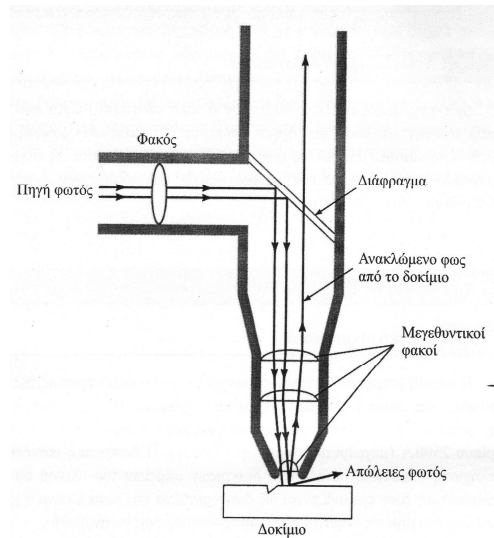


Σχήμα 15: Σχηματική αναπαράσταση διάταξης SEM (Κουή, κ.α).

#### 4.3.3. Οπτικό μικροσκόπιο

Η οπτική μικροσκοπία είναι σημαντική τεχνική παρατήρησης της δομής των υλικών και βασική μέθοδος της μεταλλογραφίας. Η πηγή ακτινοβολίας που

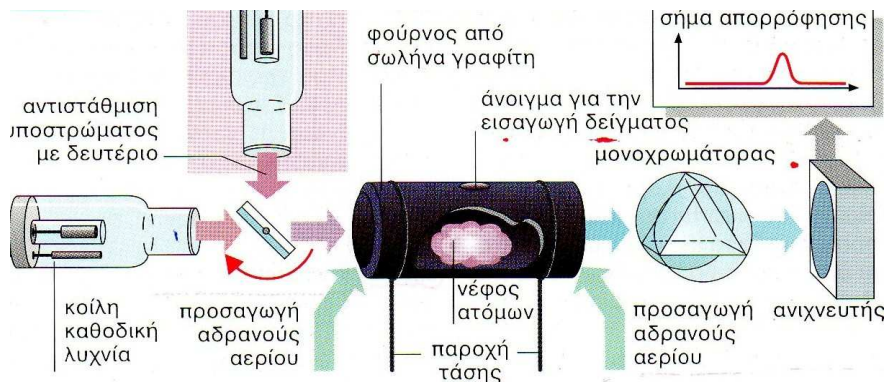
χρησιμοποιείται είναι συνήθως λευκό φως και η διακριτική ικανότητα είναι περίπου 2500 Å. Τα βασικά στοιχεία οπτικού μικροσκοπίου ανάκλασης δίνονται στο σχήμα 16 (Βατάλης, 2007).



Σχήμα 16: Σχηματική παράσταση λειτουργίας οπτικού μικροσκοπίου (Βατάλης, 2007) .

#### 4.3.4. Φασματογραφία ατομικής απορρόφησης

Η φασματογραφία ατομικής απορρόφησης βασίζεται στην ονομαζόμενη «απορρόφηση συντονισμού» σε αέρια. Αν πολυχρωματική δέσμη φωτός διέλθει μέσω αερίου σε ατομική κατάσταση, τότε απορροφάται από αυτή ακτινοβολία απολύτως καθορισμένων μηκών κύματος. Μία συσκευή ΦΑΑ σχήμα 17 αποτελείται από μια κοίλη καθοδική λυχνία για την παραγωγή του φάσματος εκπομπής, διάταξη για την αντιστάθμιση του υποστρώματος και μονάδα ατομοποίησης (Υφαντής, 1999) .



Σχήμα 17. Διάταξη συσκευής ΦΑΑ με φούρνο από σωλήνα γραφίτη (Υφαντής, 1999)

Η μονάδα ατομοποίησης διαθέτει: άνοιγμα για την εισαγωγή του δείγματος, τις απαραίτητες συνδέσεις τροφοδοσίας με ηλεκτρική τάση (ως πηγή θέρμανσης) καθώς και σύστημα προσαγωγής αδρανούς αερίου. Στον ατομοποιητή παράγεται νέφος ατόμων. Με τον μονοχρωμάτορα παρακολουθείται μόνον η περιοχή της κύριας γραμμής συντονισμού. Τελικά μέσω του ανιχνευτή καταγράφεται το σήμα απορρόφησης ως μείωση της έντασης της πρωτογενούς ακτινοβολίας μετά από αντίστοιχη ενίσχυση και μετατροπή (Υφαντής, 1999) .

## 5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΥΖΗΤΗΣΗ

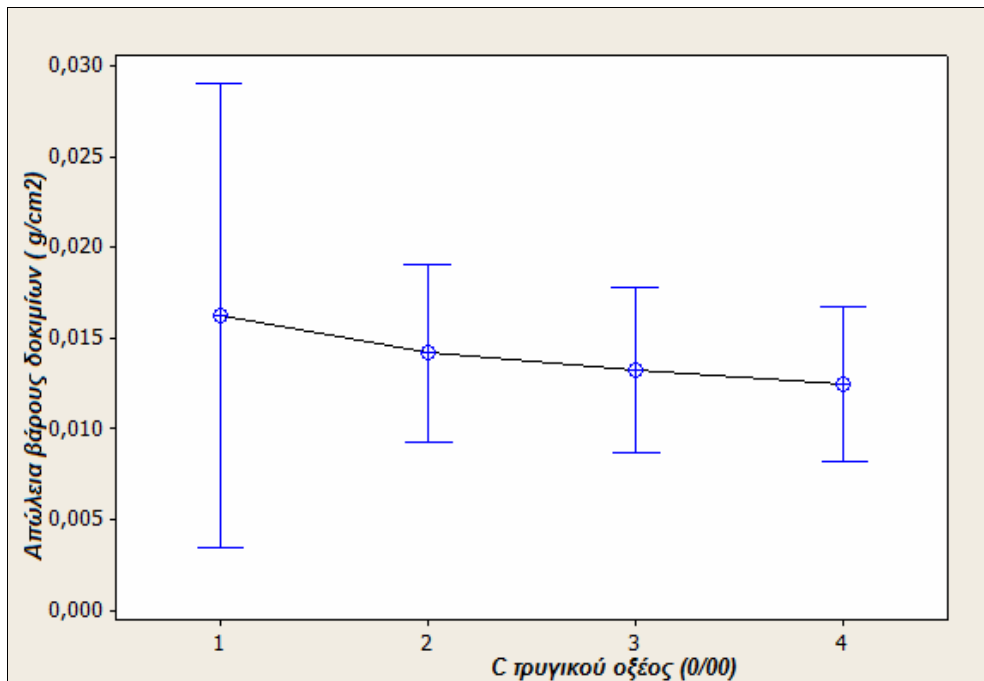
### 5.1. Απώλεια βάρους δοκιμίων και μετρήσεις pH των σακχαροδιαλυμάτων

Στα δοκίμια, τα οποία, διαβρώθηκαν σε διάλυμα ισογλυκόζης με διάφορες συγκεντρώσεις οξέων παρατηρείται ελάττωση του βάρους του περιέκτη (πίνακας 4 και 5) που δηλώνει απώλεια υλικού. Αυτό φανερώνει ότι κατά τη διάβρωση του περιέκτη τα προϊόντα που σχηματίζονται δεν παραμένουν στην επιφάνειά του αλλά περνούν στο διαβρωτικό περιβάλλον το οποίο είναι το περιεχόμενο τρόφιμο. Η ένταση του φαινομένου διάβρωσης δεν μπορεί να συσχετιστεί με την συγκέντρωση του οξέος (σχήμα 18 και 19).

Πίνακας 4. Μετρήσεις της απώλειας βάρους των δοκιμίων σε διάλυμα ισογλυκόζης σε συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος.

Τρυγικό Οξύ (‰)	Απώλεια βάρους δοκιμίων (g/cm <sup>2</sup> )			
	α	β	γ	Μέσος Όρος
1	0,0222	0,0131	0,0135	0,0162 (0,00514)
2	0,0163	0,0139	0,0124	0,0142 (0,00197)
3	0,0152	0,0128	0,0116	0,0132 (0,00183)
4	0,0142	0,0124	0,0108	0,0125 (0,001701)

Η τυπική απόκλιση δίνεται στην παρένθεση.



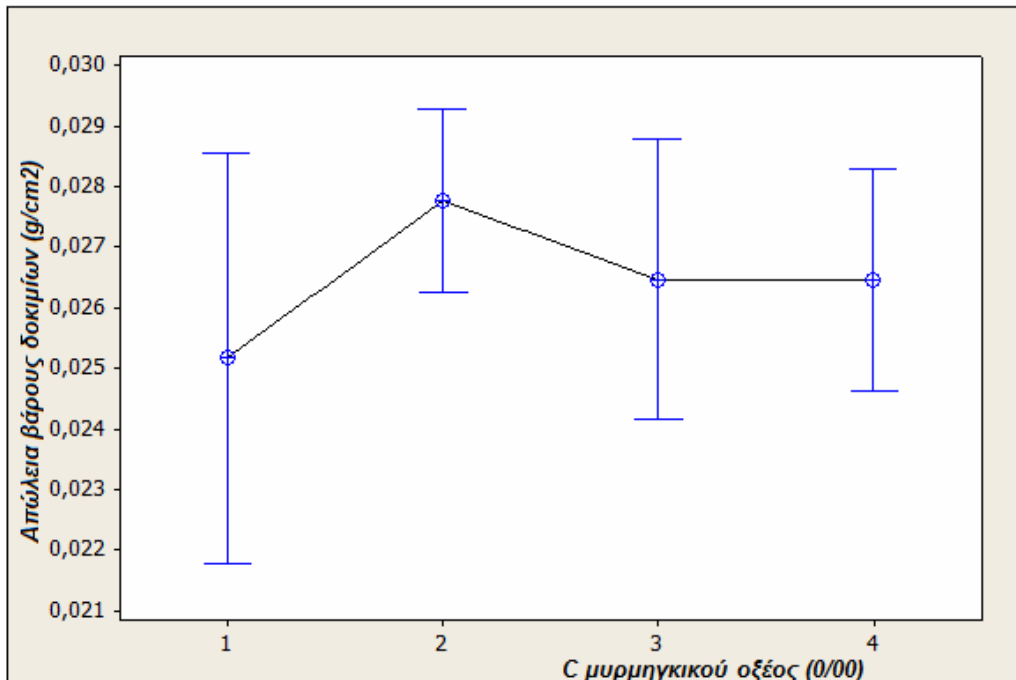
Σχήμα 18: Απώλεια βάρους δοκιμίων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρυγικού οξέος (‰) σε διάλυμα ισογλυκόζης.

Πίνακας 5. Μετρήσεις της απώλειας βάρους των δοκιμίων σε διάλυμα ισογλυκόζης σε συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος.

Μυρμηκικό οξύ (‰)	Απώλεια βάρους δοκιμίων (g/cm <sup>2</sup> )			
	α	β	γ	Μέσος Όρος
1	0,0236	0,0260	0,0259	0,0252 (0,001358)
2	0,0272	0,0284	0,0277	0,0278 (0,000603)
3	0,0257	0,0275	0,0262	0,0262 (0,000929)
4	0,0259	0,0262	0,0273	0,0264 (0,000737)

Η τυπική απόκλιση δίνεται στην παρένθεση.





Σχήμα 19: Απώλεια βάρους δοκιμίων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μυρμηγκικού οξέος (‰) σε διάλυμα ισογλυκόζης.

Το γενικό συμπέρασμα που προκύπτει , όπως προαναφέρθηκε , είναι ότι και τα δύο οξέα προκαλούν διάβρωση η οποία δεν συσχετίζεται με την συγκέντρωση των οξέων. Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει συγκρίνοντας τους πίνακες 5 και 6 μεταξύ τους είναι ότι το μυρμηκικό οξύ είναι πιο διαβρωτικό σε σύγκριση με το τρυγικό οξύ διότι η απώλεια βάρους των δοκιμίων που διαβρώθηκαν με μυρμηκικό οξύ είναι πολύ μεγαλύτερη σε σύγκριση με τα δοκίμια που διαβρώθηκαν με τρυγικό οξύ.

Για να διαπιστωθεί αν μπορεί να συσχετιστεί το διαβρωτικό περιβάλλον με την απώλεια βάρους του δοκιμίου εφαρμόστηκε, με την βοήθεια του στατιστικού προγράμματος MINITAB, η μέθοδος ANOVA one-way κατά την οποία γίνεται σύγκριση των μέσων όρων απώλειας βάρους για κάθε συγκέντρωση του οξέος με μηδενική υπόθεση  $H_0: \mu_1=\mu_2=\mu_3=\mu_4$  και εναλλακτική υπόθεση  $H_A=$  οι μέσοι όροι δεν είναι ίσοι.

Μετά από στατιστική ανάλυση (σχήμα 20 και 21), η απώλεια του βάρους, δε μπορεί να συσχετιστεί με το διαβρωτικό περιβάλλον.

Τρυγικό οξύ					
Πηγές μεταβλητότητας	DF	SS	MS	F	P
Ολική	11	0,0000976			
Μεταξύ των ομάδων	3	0,0000245	0,0000082	0,89	0,485
Μέσα στις ομάδες	8	0,0000731	0,0000091		

S = 0,003024    R-Sq = 25,09%    R-Sq(adj) = 0,00%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
Επίπεδα	N	Mean	StDev		
1	3	0,016267	0,005142	(-----*-----)	
2	3	0,014200	0,001967	(-----*-----)	
3	3	0,013200	0,001833	(-----*-----)	
4	3	0,012467	0,001701	(-----*-----)	
				0,0090	0,0120    0,0150    0,0180

Σχήμα 20: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης ANOVA. Απώλεια βάρους δοκιμίων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του τρυγικού οξέος (‰) σε διάλυμα ισογλυκόζης.

Μυρμηκικό οξύ					
Πηγές μεταβλητότητας	DF	SS	MS	F	P
Ολική	11	0,0000174			
Μεταξύ των ομάδων	3	0,0000101	0,0000034	3,74	0,060
Μέσα στις ομάδες	8	0,0000072	0,0000009		

S = 0,0009504    R-Sq = 58,39%    R-Sq(adj) = 42,78%

Individual 95% CIs For Mean Based on Pooled StDev					
Επίπεδα	N	Μέσοι	StDev		
1	3	0,025167	0,001358	(-----*-----)	
2	3	0,027767	0,000603	(-----*-----)	
3	3	0,026467	0,000929	(-----*-----)	
4	3	0,026467	0,000737	(-----*-----)	
				0,0240	0,0255    0,0270    0,0285

Pooled StDev = 0,000950

Σχήμα 21: Αποτελέσματα στατιστικής ανάλυσης ANOVA. Απώλεια βάρους δοκιμίων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος (‰) σε διάλυμα ισογλυκόζης.

Σε όλες τις μετρήσεις καταγράφεται η τιμή pH του σακχαροδιαλύματος στην έναρξη και στο τέλος του πειράματος. Στον πίνακα 6, οι τιμές στην έναρξη του πειράματος είναι πιο όξινες απ' ότι στην λήξη, οι οποίες κυμαίνονται μεταξύ 2-3 αντίστοιχα.

Πίνακας 6: Μετρήσεις του pH διαλύματος ισογλυκόζης με τρυγικό οξύ

Τρυγικό Οξύ (‰)	pH διαλύματος ισογλυκόζης με τρυγικό οξύ							
	α		β		γ		Μέσος Όρος	
	Αρχικό pH	Τελικό pH	Αρχικό pH	Τελικό pH	Αρχικό pH	Τελικό pH	Αρχικό pH	Τελικό pH
1	3,09	4,01	2,65	4,31	3,08	4,05	2,94	4,12
2	2,06	2,77	2,04	2,61	2,00	2,75	2,03	2,71
3	2,11	2,83	2,06	2,96	2,07	2,71	2,08	2,83
4	1,94	2,71	1,92	2,75	1,91	2,68	1,92	2,71

Το ίδιο συμβαίνει και στο μυρμηκικό οξύ (πίνακας 7), και οι τιμές κυμαίνονται για την έναρξη κοντά στο 3, και για την λήξη κοντά στο 4.

Πίνακας 7: Μετρήσεις του pH διαλύματος ισογλυκόζης με μυρμηκικό οξύ

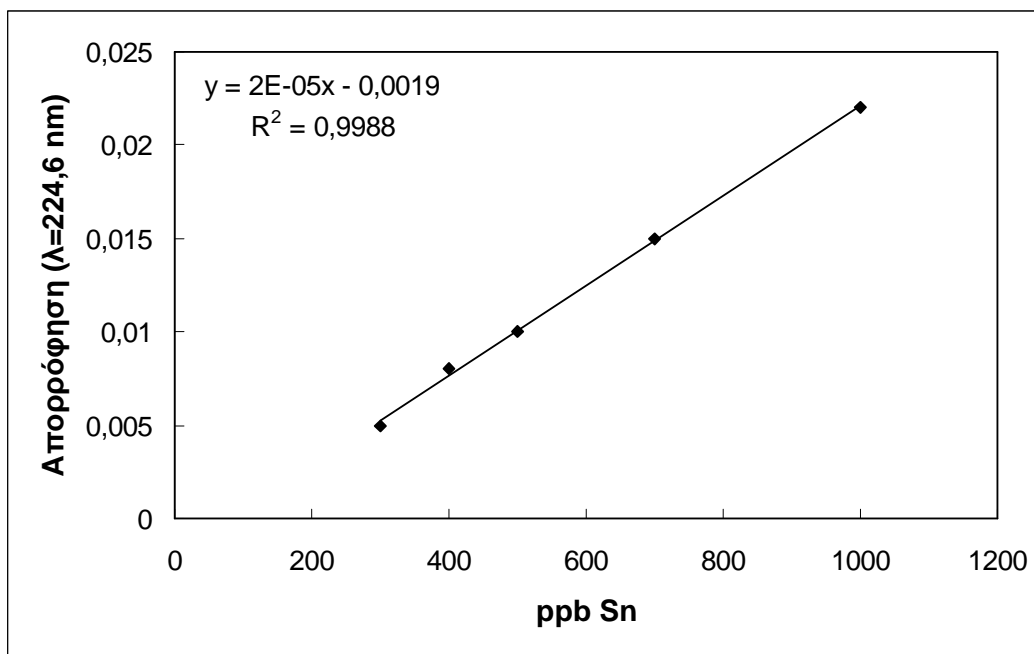
Μυρμηκι- κό Οξύ (‰)	pH διαλύματος ισογλυκόζης με μυρμηκικό οξύ							
	α		β		γ		Μέσος Όρος	
	Αρχικό pH	Τελικό pH	Αρχικό pH	Τελικό pH	Αρχικό pH	Τελικό pH	Αρχικό pH	Τελικό pH
1	2,93	4,85	3,04	4,57	3,06	4,56	3,01	4,66
2	2,99	4,26	2,87	4,05	3,03	4,13	2,96	4,14
3	3,02	3,78	2,90	3,80	3,04	3,89	2,98	3,82
4	2,88	3,72	2,86	3,75	3,01	3,69	2,91	3,72

Το pH των διαλυμάτων και στις δύο περιπτώσεις των οξέων κινείται σε πιο ουδέτερες περιοχές με την πάροδο του φαινομένου της διάβρωσης χωρίς

όμως αυτό να συνδέεται με την ένταση του φαινομένου αλλά και την συγκέντρωση του οξέος καθώς και το είδος της διάβρωσης.

## 5.2. Μετρήσεις της συγκέντρωσης κασσιτέρου στα διαλύματα των σακχαροδιαλυμάτων μετά τη διάβρωση των δοκιμίων, εφαρμόζοντας τη μέθοδο της Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS).

Η μέτρηση της συγκέντρωσης του κασσιτέρου στα σακχαροδιαλύματα πραγματοποιήθηκε με τη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φούρνου γραφίτη (AAS), αφού προηγουμένως δημιουργήθηκε η καμπύλη αναφοράς από πέντε πρότυπα διαλύματα (σχήμα 22). Η απορρόφηση μετρήθηκε σε μήκος κύματος  $\lambda = 224,6 \text{ nm}$  και ο συντελεστής συσχέτισης της ευθείας είναι πολύ κοντά στο 1.



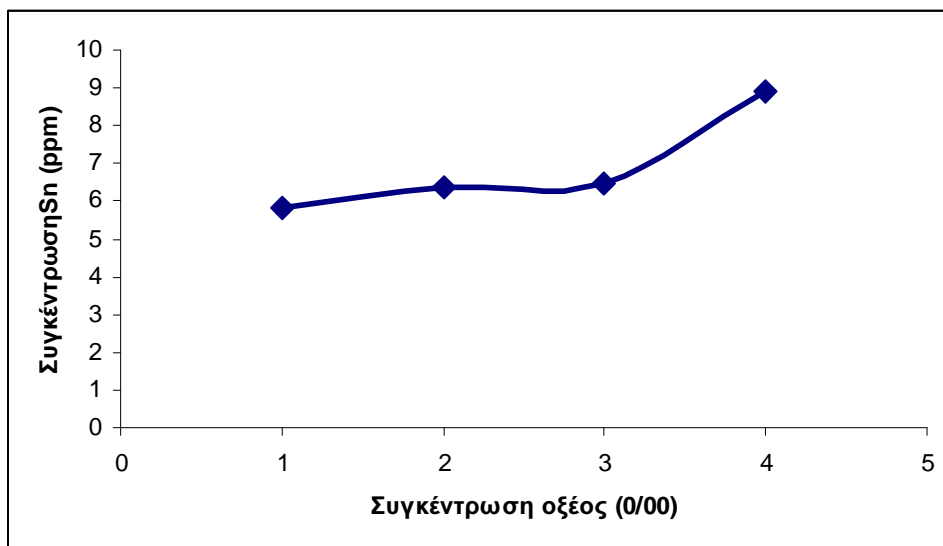
Σχήμα 22: Καμπύλη αναφοράς της συγκέντρωσης Sn στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης.

Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων, που παρουσιάζονται για την ισογλυκόζη σε συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος στον πίνακα 8 και στο σχήμα

23 και για την ισογλυκόζη σε συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος στο πίνακα 9 και σχήμα 24, προκύπτει ότι η απώλεια βάρους των δοκιμίων συσχετίζεται με την συγκέντρωση και των δύο οξέων. Στην περίπτωση του μυρμηκικού παρατηρείται ότι το φαινόμενο της διάβρωσης είναι πιο έντονο οπότε μπορούμε να πούμε ότι το μυρμηκικό οξύ είναι πιο διαβρωτικό σε σχέση με το τρυγικό.

Πίνακας 8: Συγκέντρωση Sn στο διάλυμα ισογλυκόζης- τρυγικού οξέος

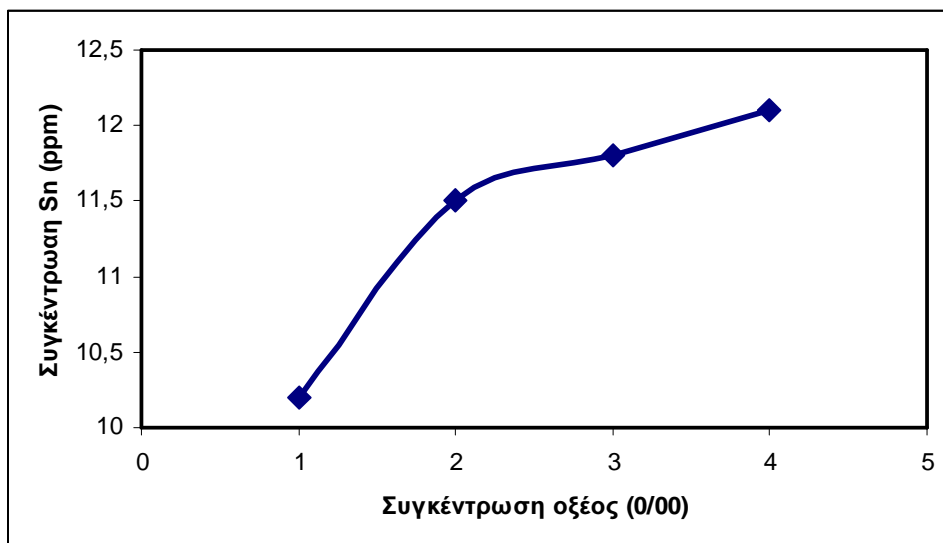
Τρυγικό οξύ ( $^{\circ}/_{00}$ )	Συγκέντρωση Sn (ppm)
1	5,80
2	6,35
3	6,45
4	8,90



Σχήμα 23: Καμπύλη συγκέντρωσης Sn στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης στο διάλυμα ισογλυκόζης-τρυγικού οξέος.

Πίνακας 9: Συγκέντρωση Sn στο διάλυμα ισογλυκόζης- μυρμηκικού οξέος

Μυρμηκικό οξύ (‰)	Συγκέντρωση Sn (ppm)
1	10,20
2	11,50
3	11,80
4	12,10

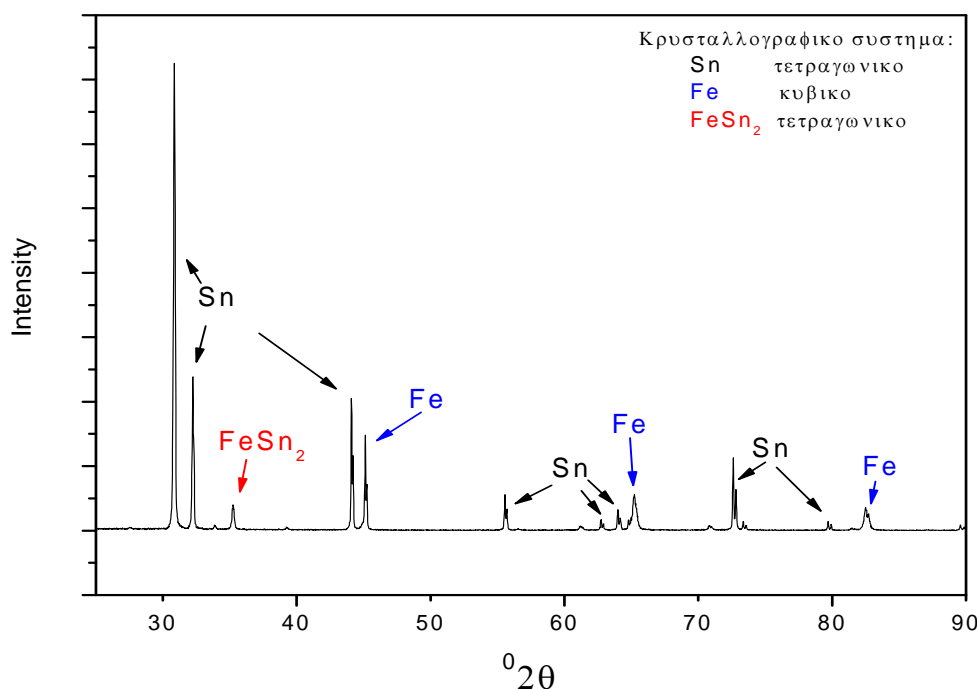


Σχήμα 24: Καμπύλη συγκέντρωσης Sn στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης στο διάλυμα ισογλυκόζης- μυρμηκικού οξέος.

### 5.3. Μελέτη της επιφάνειας των διαβρωμένων περιεκτών εφαρμόζοντας περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).

Η μελέτη των διαβρωμένων περιεκτών με τη μέθοδο της περίθλασης ακτίνων Χ περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό του μη διαβρωμένου περιέκτη, έτσι ώστε συγκρίνοντας το διαβρωμένο με τους μη διαβρωμένους περιέκτες είναι δυνατή η αποτίμηση των ακτινογραμμάτων των διαβρωμένων υλικών όσο και η μελέτη της έκτασης και έντασης της διάβρωσης του περιέκτη στο διαφορετικό διαβρωτικό περιβάλλον.

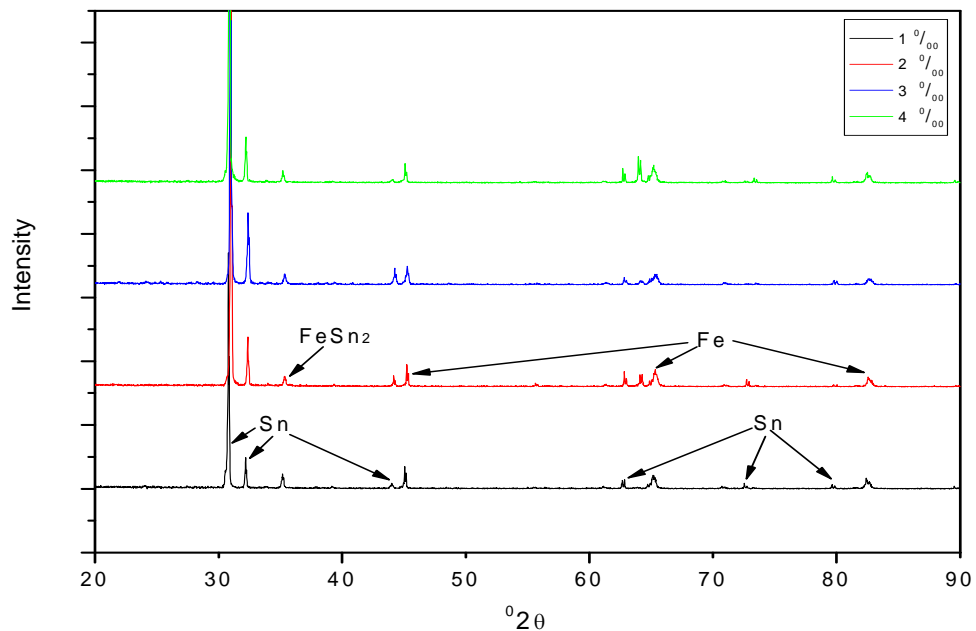
Η εξέταση του μη διαβρωμένου περιέκτη ( σχήμα 25) φανερώνει εκτός από τη παρουσία του Sn και του Fe, την ύπαρξη του διμεταλλικού κράματος  $\text{FeSn}_2$ . Το σύστημα κρυστάλλωσης είναι για το Sn και το  $\text{FeSn}_2$  τετραγωνικό ενώ για το Fe το κυβικό.



Σχήμα 25: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ μη διαβρωμένου περιέκτη.

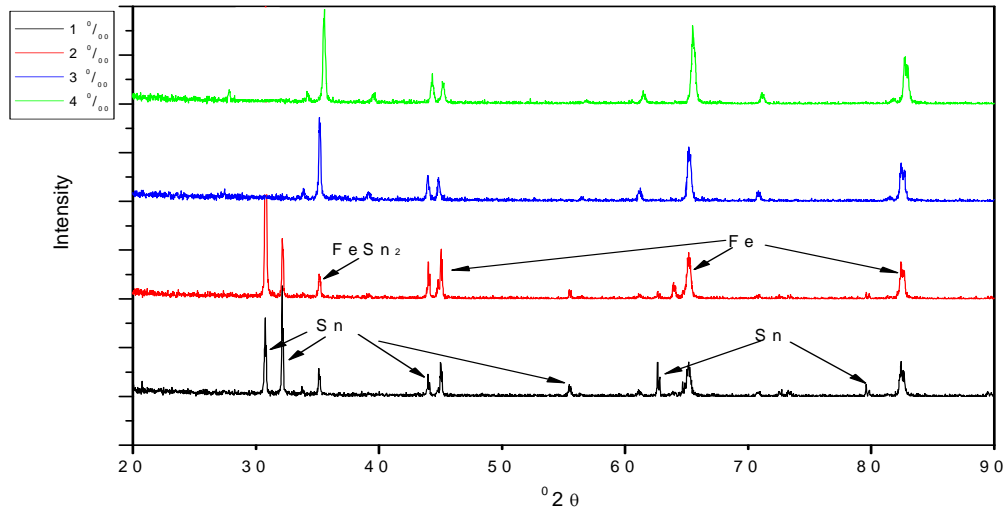
Στους περιέκτες που διαβρώθηκαν σε διάλυμα ισογλυκόζης- τρυγικό οξύ (σχήμα 26) παρατηρείται ότι η ένταση της διάβρωσης δεν συσχετίζεται με τις συγκεντρώσεις του οξέος αφού δεν παρατηρείται ιδιαίτερος σταδιακός

περιορισμός των κορυφών του Sn. Το είδος της διάβρωσης που εμφανίζεται στην περίπτωση του τρυγικού οξέος είναι διάβρωση με εσοχές και αυτό διότι έχουμε περιορισμένη απομάκρυνση του στρώματος του κασσιτέρου. Αντιθέτως στα δοκίμια που διαβρώθηκαν σε διάλυμα ισογλυκόζης – μυρμηκικού οξέος (σχήμα 27) υπάρχει μια συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οξέος και της έντασης του φαινομένου. Η συσχέτιση αυτή αποδίδεται στον σταδιακό περιορισμό των κορυφών του Sn ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του μυρμηκικού οξέος. Το είδος της διάβρωσης που εμφανίζεται σε αυτή την περίπτωση είναι ομοιόμορφη διάβρωση του περιέκτη που απομακρύνει το στρώμα Sn σχεδόν στο σύνολό του ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος.



Σχήμα 26: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων X διαβρωμένου περιέκτη σε διάλυμα ισογλυκόζης-τρυγικό οξύ

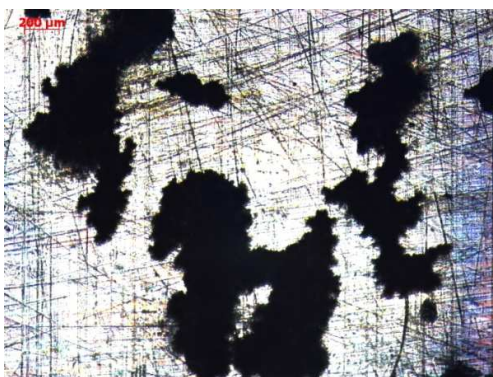




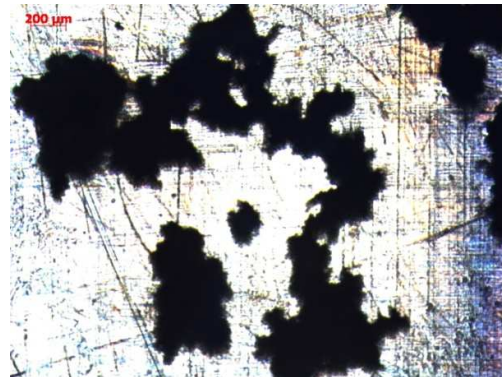
Σχήμα 27: Διάγραμμα περίθλασης ακτίνων Χ διαβρωμένου περιέκτη σε διάλυμα ισογλυκόζη- μυρμηκικό οξύ.

#### 5.4. Εξέταση της επιφάνειας μεταλλικών δοκιμών χρησιμοποιώντας οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.

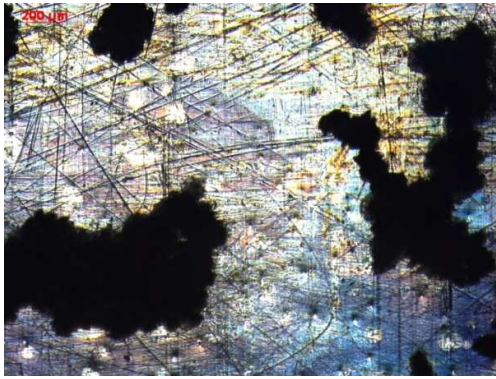
Οι πληροφορίες που δίνονται στα σχήματα 28 και 29 με το οπτικό μικροσκόπιο επιβεβαιώνουν τις μέχρι τώρα παρατηρήσεις για το είδος και την ένταση της διάβρωσης των περιεκτών που διαβρώθηκαν σε διάλυμα ισογλυκόζης- τρυγικό οξύ και σε διάλυμα ισογλυκόζης – μυρμηκικού οξέος αντίστοιχα.



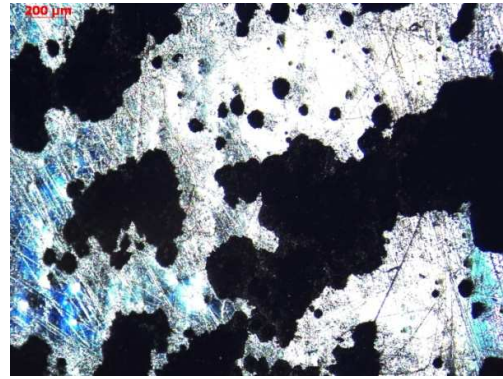
(α)



(β)



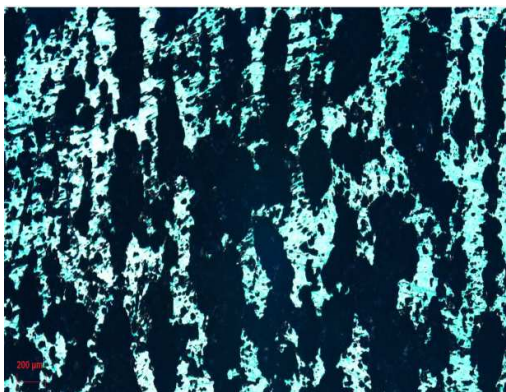
(γ)



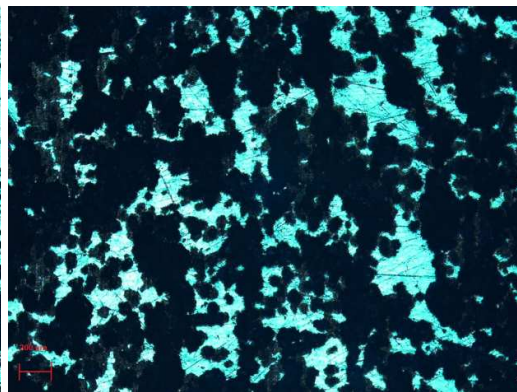
(δ)

Σχήμα 28: Επιφάνεια διαβρωμένου δοκιμίου στις διαφορετικές συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος, (α) 1‰, (β) 2‰, (γ) 3‰, (δ) 4‰.

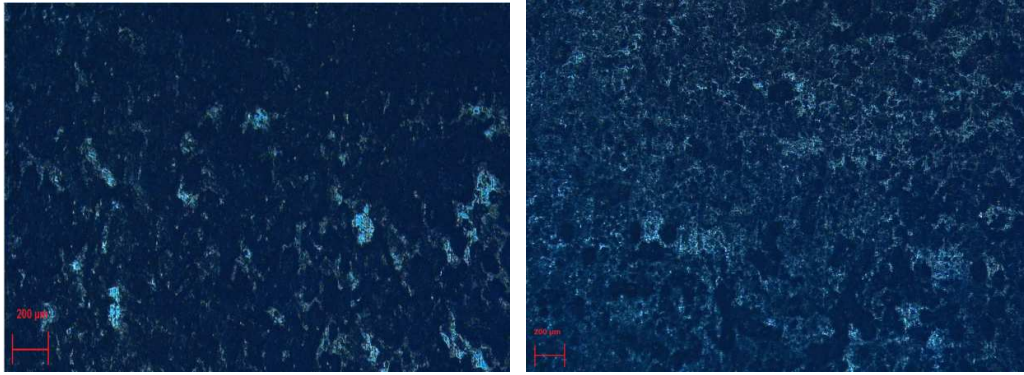
Στο σχήμα 28 φαίνεται ξεκάθαρα ότι η διάβρωση που εμφανίζεται είναι διάβρωση με εσοχές αφού όπως φαίνεται το στρώμα του κασσιτέρου έχει απομακρυνθεί τοπικά. Άλλο συμπέρασμα που προκύπτει παρατηρώντας τις εικόνες του παραπάνω σχήματος είναι ότι ο βαθμός της διάβρωσης δεν συσχετίζεται με την συγκέντρωση του οξέος. Στο σχήμα 29 η διάβρωση είναι ομοιόμορφη καθώς όπως φαίνεται, η διάβρωση λαμβάνει χώρα σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου. Συγκρίνοντας μεταξύ τους τις εικόνες α, β, γ και δ του σχήματος 29 παρατηρείται η σταδιακή απομάκρυνση του κασσιτέρου. Επομένως συμπεραίνεται ότι η ένταση της διάβρωσης σχετίζεται με την συγκέντρωση του οξέος. Το στρώμα του κασσιτέρου έχει απομακρυνθεί σχεδόν πλήρως στις υψηλές συγκεντρώσεις οξέος.



(α)



(β)

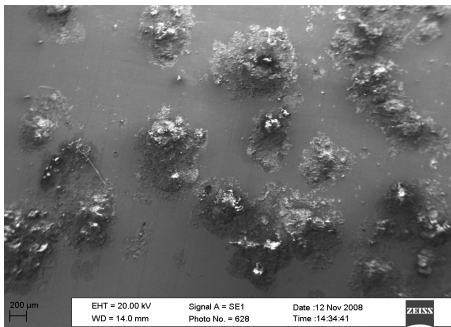


(γ)

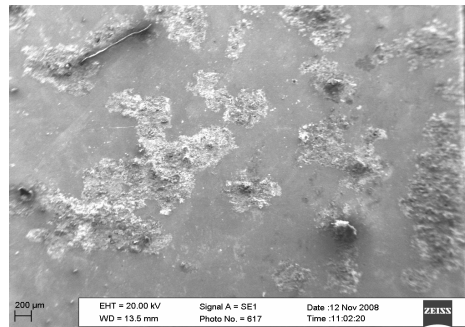
(δ)

Σχήμα 29: Επιφάνεια διαβρωμένου δοκιμίου στις διαφορετικές συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος, (α) 1%, (β) 2 %, (γ) 3 %, (δ) 4 %.

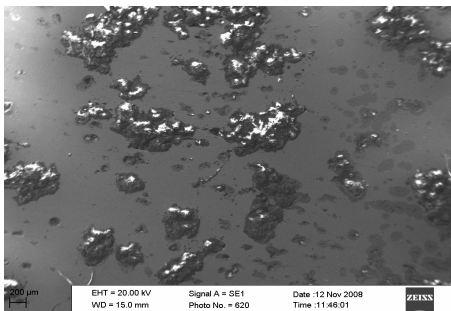
Η αντίθεση μεταξύ της επιφάνειας του Sn κα των άλλων στρωμάτων του  $\text{FeSn}_2$  και του Fe όπως επίσης και η διαφοροποίηση της φωτεινότητας βοηθάει στην αποτίμηση και αξιολόγηση των διαβρωμένων επιφανειών με τη χρήση του οπτικού μικροσκοπίου σε αντίθεση με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), (σχήμα 30 και 31).



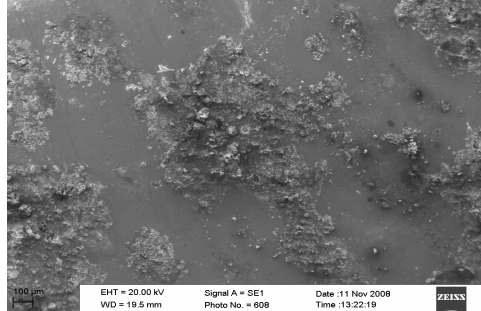
(α)



(β)

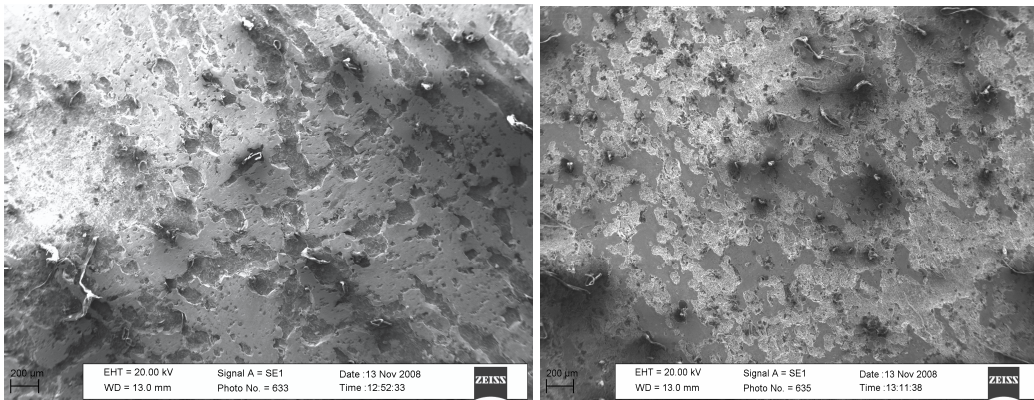


(γ)



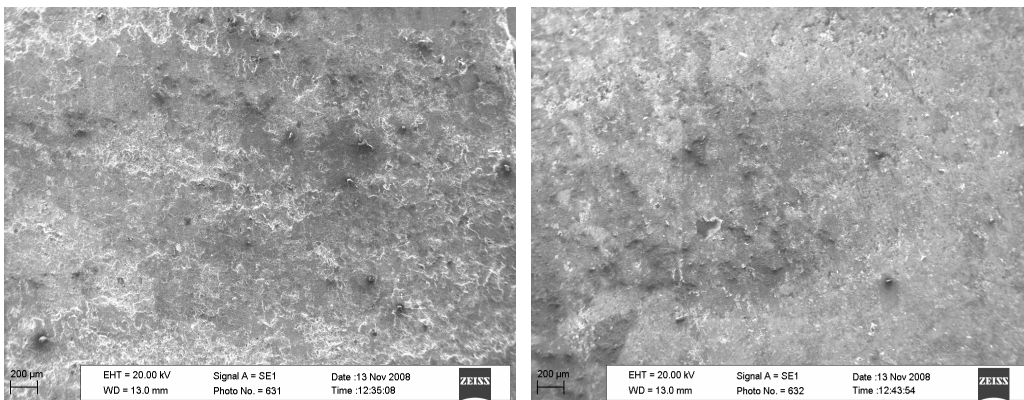
(δ)

Σχήμα 30: Επιφάνειες διαβρωμένων περιεκτών οι οποίοι διαβρώθηκαν σε διάφορες συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος, (α) 1%, (β) 2 %, (γ) 3 %, (δ) 4 %.



(α)

(β)



(γ)

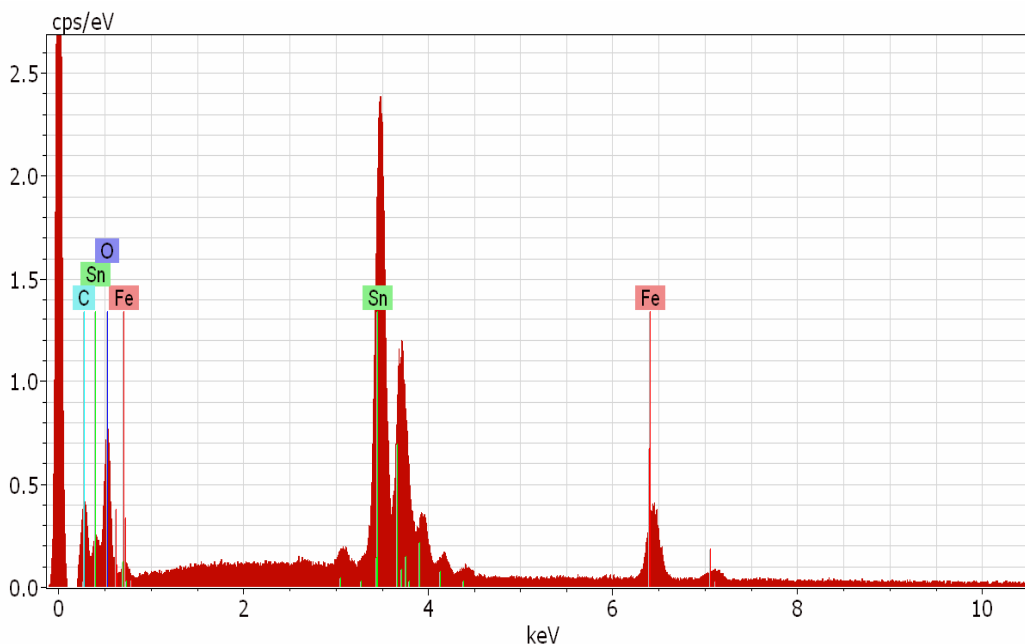
(δ)

Σχήμα 31: Επιφάνειες διαβρωμένων περιεκτών οι οποίοι διαβρώθηκαν σε διάφορες συγκεντρώσεις μολυβδικού οξέος, (α) 1‰, (β) 2‰, (γ) 3‰, (δ) 4‰.

Αντίθετα η εξέταση της επιφάνειας των διαβρωμένων περιεκτών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), παρουσιάζει περισσότερες πληροφορίες για τις εσοχές και γενικά για τις ατέλειες που προκύπτουν στην μεταλλική επιφάνεια που προκύπτουν μετά τη διάβρωσή τους.

## 5.5. Στοιχειακή μικροανάλυση EDS

Η στοιχειακή μικροανάλυση EDS δεν πραγματοποιήθηκε άμεσα μετά τη διάβρωση τους αλλά σε χρόνο τέτοιο ώστε να σχηματιστούν στην επιφάνεια οξειδία του σιδήρου. Έτσι δικαιολογείται η παρουσία του οξυγόνου τόσο στα φάσματα της στοιχειακής μικροανάλυσης όσο και στην εικόνα κατανομής των στοιχείων της εξεταζόμενης επιφάνειας.

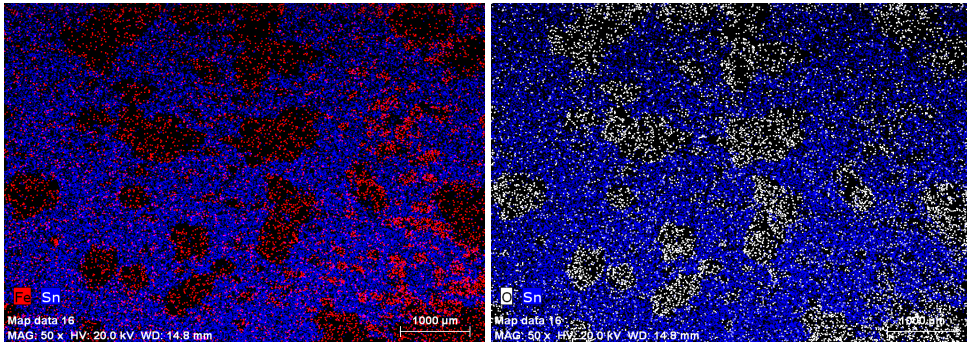


Σχήμα 32: Φάσματα στοιχειακής ανάλυσης EDS των δοκιμίων σε διάλυμα ισογλυκόζης και 3 % τρυγικό οξύ.

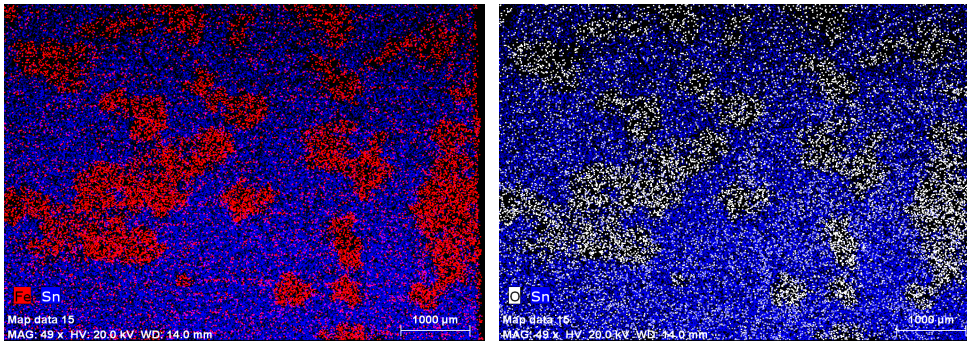
Στο σχήμα 32 παρουσιάζεται το φάσμα στοιχειακής μικροανάλυσης EDS του διαβρωμένου περιέκτη σε διάλυμα ισογλυκόζης και 3% τρυγικό οξύ όπου φαίνεται η ύπαρξη της ποσότητας Sn στην επιφάνεια του δοκιμίου. Το είδος της διάβρωσης που εμφανίζεται είναι διάβρωση με εσοχές.

Στα σχήματα 33 και 34 που ακολουθούν παρουσιάζουν χαρακτηριστικές εικόνες της κατανομής των στοιχείων στη διαβρωμένη επιφάνεια του περιέκτη, απ' όπου φαίνεται η διάβρωση του περιέκτη.

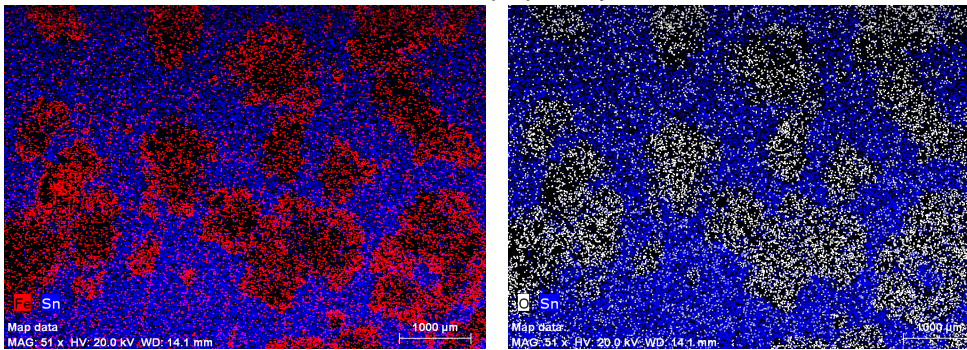
Οι περιοχές που είναι μπλε είναι ο κασσίτερος ενώ αυτές που είναι κόκκινες και άσπρες είναι ο σίδηρος και το οξυγόνο αντίστοιχα.



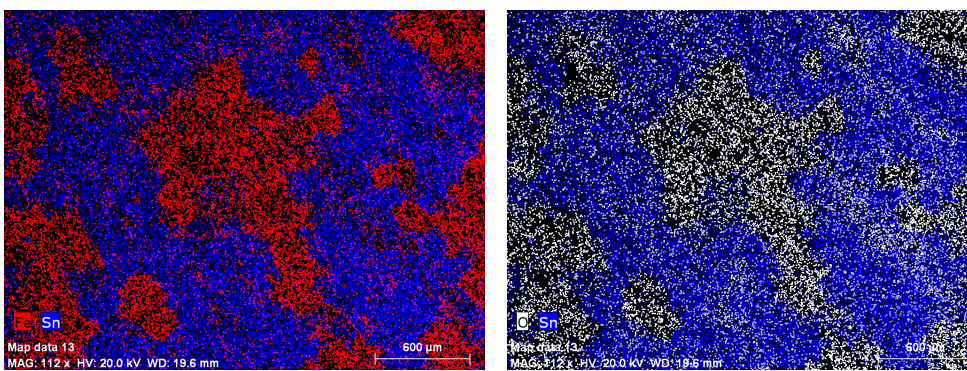
1% τρυγικό οξύ



2% τρυγικό οξύ



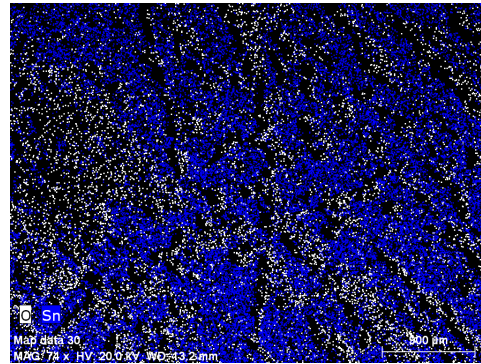
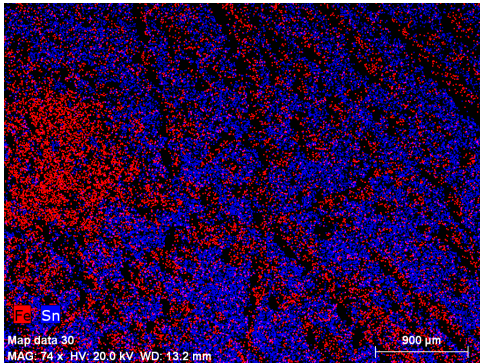
3% τρυγικό οξύ



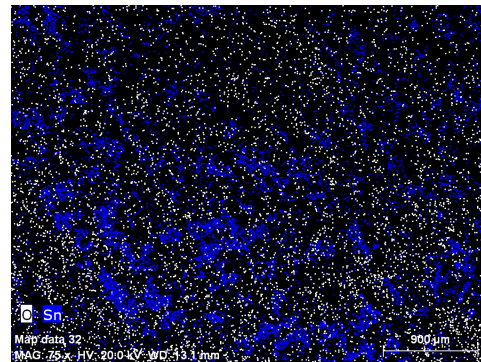
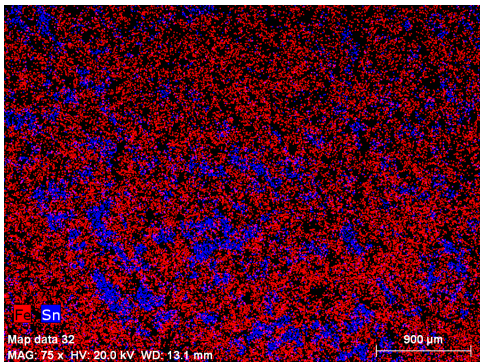
4% τρυγικό οξύ

Σχήμα 33: Εικόνες κατανομής των στοιχείων στη διαβρωμένη επιφάνεια ο οποίος διαβρώθηκε σε συγκεντρώσεις 1- 4% τρυγικού οξέος.

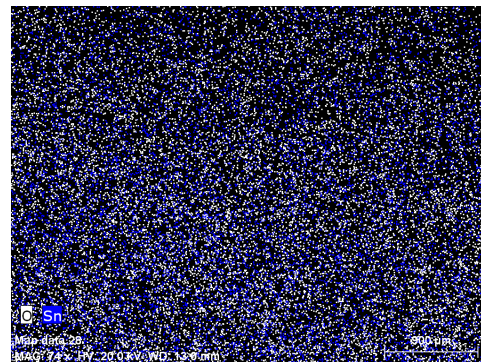
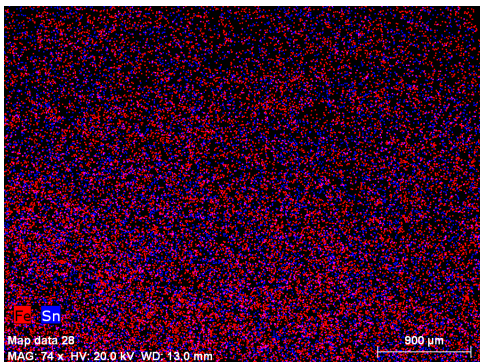
Από το σχήμα 33 προκύπτει ότι το είδος της διάβρωση είναι διάβρωση με εσοχές όπου η ένταση της οποίας δεν συσχετίζεται με την συγκέντρωση του οξέος.



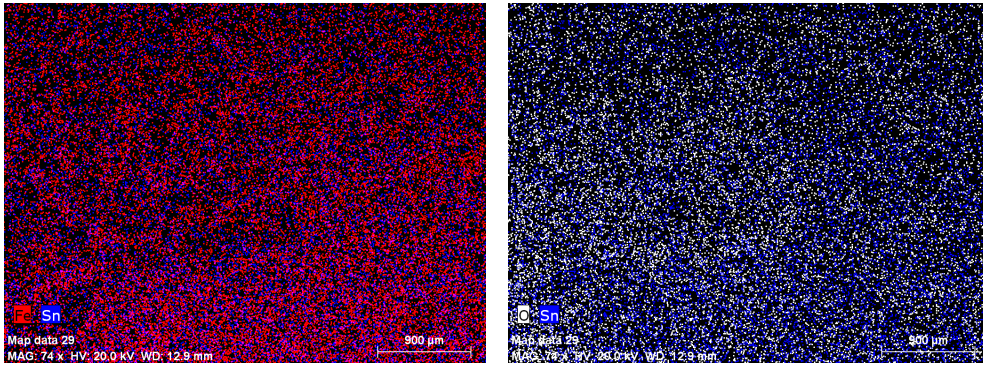
1% μυρμηκικό οξύ



2% μυρμηκικό οξύ



3% μυρμηκικό οξύ



4 ‰ μυρμηκικό οξύ

Σχήμα 34: Εικόνες κατανομής των στοιχείων στη διαβρωμένη επιφάνεια ο οποίος διαβρώθηκε σε συγκεντρώσεις 1- 4‰ μυρμηκικού οξέος.

Στο σχήμα 34 φαίνεται ότι η διάβρωση λαμβάνει χώρα σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου. Επομένως πρόκειται για ομοιόμορφη διάβρωση. Επίσης παρατηρώντας τις εικόνες του σχήματος 34 φαίνεται η σταδιακή απομάκρυνση του κασσιτέρου που δηλώνει ότι υπάρχει συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης του οξέος και της έντασης του φαινομένου.



## 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Τα προϊόντα της διάβρωσης δεν παραμένουν στον περιέκτη, αλλά περνούν στο διαβρωτικό περιβάλλον
- Το είδος της διάβρωσης του δοκιμίου που προκαλεί το διάλυμα ισογλυκόζης σε διάφορες συγκεντρώσεις τρυγικού οξέος είναι η διάβρωση με εσοχές.
- Το είδος της διάβρωσης του δοκιμίου που προκαλεί το διάλυμα ισογλυκόζης σε διάφορες συγκεντρώσεις μυρμηκικού οξέος είναι ομοιόμορφη διάβρωση καθώς το φαινόμενο εξελίσσεται ομοιόμορφα στην εκτιθέμενη επιφάνεια.
- Η συγκέντρωση του μυρμηκικού οξέος συσχετίζεται με την ένταση του φαινομένου της διάβρωσης αφού παρατηρείται σταδιακή απομάκρυνση του κασσιτέρου από την επιφάνεια του δοκιμίου.

## **7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ**

- Μελέτη της χρονικής εξέλιξης του φαινομένου της διάβρωσης
- Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης του τρυγικού και μυρμηκικού οξέος σε διάλυμα φρουκτόζης
- Ηλεκτροχημική μελέτη του φαινομένου της διάβρωσης των περιεκτών προκειμένου να προσδιοριστούν η περιοχές παθητικοποίησης αλλά και ο βαθμός και η ένταση της διάβρωσης

## **ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

### **Ξενόγλωσση**

- Ahmad Z. (2006). Principal of corrosion engineering and corrosion control. 1<sup>st</sup> edition, pp 352- 360, 413-414, Springer Publishers.
- Aliabadi M.H., Rooke D.P.,(1991). Numerical fracture mechanics. pp. 9 -12 ,Springer Publishers.
- Anderson T.L.,(2005). Fracture Materials: Fundamentals and applications. pp.511-520,CRC Press.
- Aplincourt M., Marsal P.,(1996). Physical and chemical reactions between metallic packaging materials and the constituents of foods-Corrosion and protection. pp 151-182.VCV Publishers, Inc.N.York.
- ASM International Handbook Committee.,(2006). ASM Handbook Vol 13B Corrosion Metals.
- Davis J.R.,(2001). ASM speciality handbook: nickel, cobalt and their alloys. pp. 133 -140. ASM International.
- Davis J.R.,(1994). Stainless steels: stainless steels. pp.9,155-156. ASM International.
- Denny J.A.,(1996). Principles and prevention of corrosion. 2<sup>nd</sup> Edition, pp. 152-171.
- Fellows P.J.,(2000). Food processing technology-Principles and practice. pp. 474-478.Woodhead Publishing Ltd. Campridge
- Fordham R.J.,(1990). High temperature corrosion of technical ceramics. pp 22-24, Elsevier Science Publishers Ltd.
- Francis P.E., Lee T.S., ASTM Committee,(1988). The use of synthetic environments for corrosion testing. pp 73-75, ASTM Publication, Baltimore.

- Gawronski J.,Gawronska K.,(1999).Tartaric and Malic Acids in Synthesis. pp 1-9, John Wiley & Sons Inc.
- Hack H.P., (1988). Galvanic corrosion. pp. 5, 15-17. ASTM International
- Jafarian M., Gopal F., Danaee I., Biabani R., Mahjani M.G. (2008). Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl<sup>-</sup>. *Electrochimica Acta*, **53**, 4528–4536.
- Moavenzadeh F.,(1990). Concise encyclopedia building and construction materials. pp 156-157. MIT Press, Cambridge, Massachusetts.
- Perez N.,(2004). Electrochemistry and corrosion science. pp.56, Kluwer Academic Publishers, USA.
- Rehim S. S. A., Zaky A.M., Mohamed N.F. (2006). Electrochemical behaviour of a tin electrode in tartaric acid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, **424**, 88–92.
- Robertson G.L.,(1998). Food packaging: Principles and practice. pp. 144-145, 174-181. Dekker Marcel, New York.
- Schweitzer P.A.,(2004). Encyclopedia of corrosion technology. pp. 192-193, 2<sup>nd</sup> Edition, Marcel Dekker.
- Swarbrick J.,(2004). Encyclopedia of pharmaceutical technology. pp 54. Informa Health Care. North Carolina
- Spathis P., Poullos J., Parastergiadis E. (1995). Electrochemical Investigation of Corrosion of Anodised 1050 Al-Alloy in Marine Environments.*Br. Corrosion J.*,pp 30,3,233.
- Vargel C.,(2004). Corrosion of Aluminium. pp 81, Elsevier.

- Wet J. R. & Sandenbergh R.F. (1993). The behaviour of mild steel in aqueous cyanide solutions at high temperatures. *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 93, no. 4.,pp. 105-112

## Ελληνική

- Αντωνόπουλος Γ. (1991). Μέταλλα και άλλα υλικά. 230-240. Εκδόσεις University Studio Press, Θεσσαλονίκη.
- Αρβανιτογιάννης Ι.Σ.(2001). Στοιχεία τεχνολογίας, μεταποίησης και συσκευασίας τροφίμων. University studio press, Θεσσαλονίκη. pp 182-184.
- Βατάλης Α. Σ. (2007). Επιστήμη και τεχνολογία υλικών. pp 70-77, 102-106. Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη
- Καρακασίδης Ν. Γ. (1989). Μεταλλικά κουτιά κονσερβών «Διάβρωση και προστασία». pp 13-24, 51-54. Τρόφιμα και ποτά, Αθήνα.
- Κουή Μ., Λυμπεροπούλου Θ.(2000). Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ. pp 7.
- Μπλούκας Ι. (2004). Συσκευασία τροφίμων. pp 153-162, 184-204. Εκδόσεις Σταμούλης, Αθήνα.
- Παναγιώτογλου Μ. (2006). Θερμοκρασιακή σταθερότητα του εξαφθοριούχου θείου. Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π., Αθήνα.
- Παπαστεργιάδης Ε. (1996). Μελέτη της αντοχής στη διάβρωση ανοδικά οξειδωμένων σε διάφορες συνθήκες ελασμάτων αλουμινίου. pp 267. Διδακτορική διατριβή, ΑΠΘ, Θεσσαλονίκη.
- Πετρογιάννης Π. (2005). Ψαθυροποίηση υδρογόνου λόγω διάβρωσης και προστασία με χρήση τοπικής επικάλυψης με καθαρό αλουμίνιο. pp 24-27
- Ραφαηλίδης Σ. Ν. (2004). Υλικά συσκευασίας τροφίμων. Σημειώσεις για το τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων, Α.Τ.Ε.Ι.Θ.

- Υφαντής Δ. Κ. (1999). Εγχειρίδιο των φυσικών και χημικών μεθόδων ανάλυσης. pp 82 -83. Επιστημονικές εκδόσεις Γρ. Παρισιάνου, Αθήνα.
- Χανδρινός Α.,(2004). Χρήση κασσιτερίτη και υποκαταστατών στοιχείων του ως δευτερεύουσα πρώτη ύλη στη βιομηχανία τσιμέντου. Μεταπτυχιακή Εργασία (ΕΜΠ). Αθήνα.
- Χατζηγιάννης Σ., Χριστοδούλου Χ. Ν., Καραγιώργης Γ. Ν., Καλογήρου Ο., Σαραφίδης Χ. Μεταλλικά-Συγκολλημένοι Μαγνήτες (Metalbonded Magnets) για εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. *The Cyprus Journal of Science and Technology*