



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ: ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη οργανικών ουσιών, φιλικών προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, ως αναστολέων της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε θαλάσσιο περιβάλλον»

Όνοματεπώνυμο : Αναστασία Μισιρλή

Αριθμός Μητρώου: 51114063

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη, Αν. Καθηγήτρια

Μάρτιος 2023, Αθήνα



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΝΑΥΠΗΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Διπλωματική εργασία

Τίτλος: Μελέτη οργανικών ουσιών, φιλικών προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο, ως αναστολέων της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Συγγραφέας

ΑΝΑΣΤΑΣΙΑ ΜΙΣΙΡΛΗ
Αριθμός Μητρώου: 51114063

Επιβλέπουσα

Σταματίνα Θεοχάρη,
Αν. Καθηγήτρια ΠΑ.Δ.Α.

Ημερομηνία εξέτασης

08/03/2023

Εξεταστική Επιτροπή

Σταματίνα Θεοχάρη
Αν. Καθηγήτρια ΠΑ.Δ.Α.

Ισίδωρος Ιακωβίδης
Λέκτορας ΠΑ.Δ.Α.

Γεώργιος Χατζηκωνσταντής
Επ. Καθηγητής ΠΑ.Δ.Α.

ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Η κάτωθι υπογεγραμμένη Μισιρλή Αναστασία του Νικολάου, με αριθμό μητρώου 51114063 φοιτήτρια του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών, του τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών, δηλώνω ότι: «Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από εμένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος. Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Η δηλούσα



Μισιρλή Αναστασία

Ευχαριστίες

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τα μέλη της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής και ιδιαίτερα την επιβλέπουσα καθηγήτρια μου Δρ. Σταματίνα Θεοχάρη, Αν. Καθηγήτρια και τον Δρ. Ισίδωρο Ιακωβίδη, Λέκτορα του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, καθώς επίσης, την Δρ. Παρασκευή Πανταζοπούλου, Χημικό Μηχανικό, Ακαδημαϊκό Υπότροφο του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής, για την πολύτιμη βοήθεια τους, τις συμβουλές και την καθοδήγηση τους κατά τη διεξαγωγή της διπλωματικής μου εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου που με στήριξε στις αποφάσεις μου και ήταν δίπλα μου καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Τέλος, ευχαριστώ τη συμφοιτήτρια μου Λουκία, το Γιάννη και τη Θωμαή.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract.....	2
Κεφάλαιο 1: Αλουμίνιο και κράματα αλουμινίου	3
1.1 Το αλουμίνιο και οι ιδιότητες του	3
1.2 Τα κράματα του αλουμινίου.....	5
1.3 Το αλουμίνιο στις ναυπηγικές κατασκευές.....	11
Κεφάλαιο 2: Διάβρωση αλουμινίου	13
2.1 Εισαγωγή.....	13
2.2 Ο μηχανισμός της διάβρωσης του αλουμινίου.....	14
2.3 Αλουμίνιο και θαλάσσιο περιβάλλον.....	21
Κεφάλαιο 3: Αναστολείς της διάβρωσης φιλικόι προς το περιβάλλον.....	27
3.1 Εισαγωγή.....	27
3.2 Ιστορική αναδρομή.....	29
3.3 Γενική μεθοδολογία	30
3.4 Οργανικές ουσίες φυτικής προέλευσης που δρουν ως αναστολείς της διάβρωσης	33
3.5 Φαρμακευτικές ουσίες ως πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης.....	65
3.6 Πολυμερή ως αναστολείς της διάβρωσης.....	72
3.7 Ενώσεις σπάνιων γαιών ως πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης.....	78
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος	86
4.1 Εισαγωγή.....	86
4.2 Μεθοδολογία και υλικά.....	88
4.3 Μετρήσεις και αποτελέσματα	93
4.4 Βασικά συμπεράσματα από την πειραματική διαδικασία:.....	102
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα – Προοπτικές για μελλοντική έρευνα με τη χρήση αναστολέων φιλικών προς το περιβάλλον.....	103
Βιβλιογραφία	104

Περίληψη

Οι ιδιαίτερες ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του το καθιστούν ένα από τα πιο σημαντικά μεταλλικά υλικά για πολλές εφαρμογές μεταξύ των οποίων είναι οι ναυπηγικές και οι θαλάσσιες κατασκευές. Σημαντικά προβλήματα σε αυτές προκαλεί το φαινόμενο της διάβρωσης, το οποίο απασχολεί τους Επιστήμονες εδώ και πολλά χρόνια χωρίς ωστόσο τα σχετικά θέματα να έχουν διευκρινιστεί πλήρως. Η εργασία αυτή πραγματεύεται τη μελέτη ουσιών, οι οποίες χρησιμοποιούνται ως αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου και είναι φιλικές προς το περιβάλλον. Αποτελείται από πέντε κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στο αλουμίνιο, τα κράματα και τις κατηγορίες τους. Επιπλέον δίνονται πληροφορίες για τη χρήση του αλουμινίου και των κραμάτων του στις ναυπηγικές κατασκευές και παρουσιάζονται τα πλεονεκτήματα από την εφαρμογή τους. Στο δεύτερο κεφάλαιο παρουσιάζεται το φαινόμενο της διάβρωσης. Δίνονται πληροφορίες για τους τύπους της διάβρωσης του αλουμινίου, δίνεται έμφαση στη διάβρωση του αλουμινίου στο θαλάσσιο περιβάλλον, καθώς στις μεθόδους πρόληψης της διάβρωσης. Το τρίτο κεφάλαιο περιλαμβάνει τους αναστολείς της διάβρωσης, με ιδιαίτερη αναφορά στους αναστολείς που είναι φιλικοί προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Παρουσιάζονται οι μηχανισμοί δράσης τους, σχολιάζεται η αποτελεσματικότητά τους και τα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη μελέτη τους. Το τέταρτο κεφάλαιο περιλαμβάνει το πειραματικό μέρος της εργασίας, στο οποίο μελετήθηκαν ορισμένες οργανικές ουσίες ως αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου σε διάλυμα ιόντων χλωρίου. Στο τελευταίο κεφάλαιο περιλαμβάνονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την εργασία και ορισμένες σκέψεις για μελλοντική έρευνα.

Λέξεις κλειδιά: αλουμίνιο, διάβρωση, θαλάσσιο περιβάλλον, οργανικοί αναστολείς διάβρωσης φιλικοί στο περιβάλλον

Abstract

The special properties of aluminum and its alloys make it one of the most important metallic materials for many applications including shipbuilding and marine constructions. Significant problems are caused by the phenomenon of corrosion, which has concerned scientists for many years without, however, the relevant issues having been fully clarified. This Diploma Thesis deals with the study of substances, which are used as aluminum corrosion inhibitors and are environmentally friendly. It consists of five chapters. In the first chapter, reference is made to aluminum, its alloys and their categories. In addition, information is given on the use of aluminum and its alloys in shipbuilding constructions and the advantages of their application are presented. In the second chapter the corrosion phenomenon is presented. Information is given on the types of aluminum corrosion, emphasis is placed on aluminum corrosion in the marine environment, as well as corrosion prevention methods. The third chapter covers corrosion inhibitors, with special reference to inhibitors that are friendly to the environment and people. Their mechanisms of action are presented, their effectiveness is commented and the conclusions drawn from their study are commented. The fourth chapter includes the experimental part of the work, in which certain organic substances were studied as inhibitors of aluminum corrosion in chloride ion solution. The final chapter includes the conclusions drawn from the work and some considerations for future research.

Keywords: aluminum, corrosion, marine environment, green corrosion inhibitors

Κεφάλαιο 1: Αλουμίνιο και κράματα αλουμινίου

1.1 Το αλουμίνιο και οι ιδιότητες του

Το αλουμίνιο (Al) είναι ένα χημικό στοιχείο, που ανήκει στην κατηγορία των μετάλλων και κατατάσσεται στην IIIA ομάδα του περιοδικού πίνακα, με ατομικό αριθμό 13. Εναλλακτικά ονομάζεται και αργίλιο. Το αλουμίνιο αποτελεί περίπου το 8% του φλοιού της γης, όμως λόγω της υψηλής χημικής του δραστηριότητας απαντάται σε ορυκτές ενώσεις στη φύση και όχι τόσο σε καθαρή μορφή. Για τη βιομηχανική παραγωγή του αξιοποιείται ο βωξίτης, ο οποίος αποτελεί το κυριότερο μέταλλευμα αργιλίου. (Μεκερίδης,2010,Χhanari,2017).Ο βωξίτης μετατρέπεται σε αλουμίνα και στην συνέχεια με ηλεκτρόλυση μετατρέπεται σε μέταλλο αλουμίνιο. (Μεντζελόπουλος, 2013)

Πρόκειται για ένα ελαφρύ υλικό καθώς έχει πυκνότητα 2.7 g/cm^3 , δηλαδή περίπου το ένα τρίτο της πυκνότητας του χάλυβα. Για αυτό το λόγο το αλουμίνιο και τα κράματα του χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών. Πέραν της χαμηλής πυκνότητας, το αλουμίνιο χαρακτηρίζεται από καλή κατεργασιμότητα, ενώ δεν είναι φερρομαγνητικό και τοξικό. Αξίζει να σημειωθεί ότι το αλουμίνιο μπορεί να υποστεί χύτευση, να σφυρηλατηθεί, να υποστεί έλαση ή εξέλαση και να πάρει διαφορετικά σχήματα χωρίς περιορισμούς, με την κατάλληλη επεξεργασία του. (Callister, 2016)

Η χρήση του αλουμινίου και των κραμάτων του εξασφαλίζουν σε κάθε περίπτωση πολύ καλή ποιότητα στα τελικά προϊόντα με χαμηλό παραγωγικό κόστος. Επιπλέον το αλουμίνιο είναι ανακυκλώσιμο υλικό και με τις υπάρχουσες μεθόδους ανακύκλωσης μπορεί να αξιοποιείται κατ'επανάληψη, χωρίς να υποβαθμίζεται η ποιότητα του. Το περιβαλλοντικό όφελος και η εξοικονόμηση πόρων και ενέργειας από την ανακύκλωση του είναι μείζονος σημασίας για τον πλανήτη και για μια βιώσιμη οικονομία. (Μεντζελόπουλος,2013)

Παρακάτω φαίνονται οι ιδιότητες του αλουμινίου και οι εφαρμογές του (Πίνακας 1.1):

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες του αλουμινίου και εφαρμογές του (Μεντζελόπουλος,2013).

Ιδιότητες του αλουμινίου	Εφαρμογές του αλουμινίου
ανθεκτικότητα, χαμηλή πυκνότητα	μέσα μεταφοράς
αντοχή στην διάβρωση	ναυπηγικές κατασκευές, οικοδομικές κατασκευές
ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα	αγωγοί διανομής ηλεκτρικής ενέργειας, οικιακά σκεύη
μη διαπερατότητα από μικροοργανισμούς και φως	συσκευασίες τροφίμων, φαρμακοβιομηχανίες
μη φερρομαγνητικό	ηλεκτρονικός εξοπλισμός
ελατότητα, ολκιμότητα	βιομηχανία, κατασκευές, συσκευασίες
ανακυκλωσιμότητα	προστασία του περιβάλλοντος

1.2 Τα κράματα του αλουμινίου

Η ανάγκη για χρήση κραμάτων του αλουμινίου προέκυψε λόγω της ανάγκης για βελτίωση ορισμένων ιδιοτήτων του καθαρού αλουμινίου. Με τη πρόοδο της επιστήμης των υλικών, τα κράματα αλουμινίου επικράτησαν σε πολλές περιπτώσεις έναντι άλλων υλικών, καθώς έδειξαν ότι μπορούν να συνδυάζουν τις επιθυμητές ιδιότητες και τη χαμηλή πυκνότητα, διατηρώντας ταυτόχρονα και επιπλέον σημαντικά χαρακτηριστικά.

Πιο συγκεκριμένα, τα κράματα του αλουμινίου εμφανίζουν τα χαρακτηριστικά του καθαρού αλουμινίου και ταυτόχρονα καλές θερμικές ή και μηχανικές ιδιότητες σύμφωνα με τις απαιτήσεις των επιμέρους εφαρμογών τους. Είναι ελαφριά υλικά, μη φερρομαγνητικά, έχουν καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, παρουσιάζουν αντίσταση στη διάβρωση. Επιπλέον ορισμένα από αυτά έχουν διαμορφωθεί κατάλληλα, ώστε να έχουν είτε άριστη κατεργασιμότητα, είτε υψηλή μηχανική αντοχή-σκληρότητα, είτε βελτιωμένη αγωγιμότητα σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο. Ορισμένα κράματα αλουμίνιο μπορεί να είναι επίσης πιο όλκιμα.

Οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων αλουμινίου εξαρτώνται από την περιεκτικότητά τους σε αλουμίνιο, από το είδος και την ποσότητα των στοιχείων κραματοποίησης, από την ποιότητα των θερμικών κατεργασιών που έχει υποστεί το υλικό, από το ποσοστό ενδοτράχυνσης και από τυχόν προσμείξεις, εγκλείσματα και ξένα σωματίδια που μπορεί να υπάρχουν στη δομή τους. (Vargel, 2004), (Μεκερίδης, 2010)

Τα κράματα του αλουμινίου χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: τα κράματα διαμόρφωσης (*wrought alloys*) και τα κράματα χύτευσης (*cast alloys*). Μια δεύτερη κατηγοριοποίηση που μπορεί να γίνει είναι το αν επιδέχονται θερμική επεξεργασία (*heat treatable alloys*) ή επεξεργασία μέσω μηχανικών κατεργασιών (*work hardening alloys*). Στην πρώτη κατηγορία ανήκουν τα κράματα, τα οποία επιδέχονται κάποιου είδους θερμικής κατεργασίας, σκλήρυνση μέσω κατακρήμνισης, ή σκλήρυνση λόγω γήρανσης. Στη δεύτερη κατηγορία ανήκουν τα κράματα, τα οποία επιδέχονται διάφορες κατεργασίες, όπως σφυρηλάτηση, ανόπτηση κτλ.

Σύμφωνα με την Ένωση Αλουμινίου (*Aluminum Association*), η οποία είναι ευρύτατα αναγνωρισμένη τόσο στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, όσο και στον υπόλοιπο κόσμο, στο σύστημα ονοματολογίας κραμάτων χρησιμοποιούνται διαφορετικές ονομασίες για τα σφυρήλατα και τα χυτά κράματα. Για τα σφυρήλατα κράματα χρησιμοποιείται ένα σύστημα ονοματολογίας με τέσσερα ψηφία. Το πρώτο ψηφίο δείχνει τα στοιχεία κραματοποίησης και καθορίζει την οικογένεια, στην οποία ανήκει το κράμα. Με το δεύτερο ψηφίο υποδηλώνεται η μορφή του αρχικού κράματος,

ενώ με το τρίτο και τέταρτο ψηφίο περιγράφεται η τελική μορφή του κάθε κράματος. Για τα κράματα χύτευσης ισχύει ένα τριψήφιο σύστημα το οποίο περιγράφεται και από μία δεκαδική τιμή. Για τα χυτά κράματα τα δύο τελευταία ψηφία διαχωρίζονται με μια τελεία. Έπειτα ακολουθεί μια παύλα, η κωδικοποίηση της διεργασίας επαναφοράς, ένα γράμμα και ένας τριψήφιος ή μονοψήφιος αριθμός ο οποίος περιγράφει την επεξεργασία που έχει υποστεί το κράμα είτε είναι θερμική είτε μηχανική. Με άλλα λόγια, τα γράμματα F, O και H παρουσιάζουν τις καταστάσεις των κραμάτων όπως παρασκευάστηκαν και κατεργάστηκαν με ενδοτράχυνση και ανόπτηση. (Davis, 2001), (Μεκερίδης, 2010), (Λεκάτου, 2022). Παρακάτω αναφέρεται αναλυτικά η σημασία των γραμμάτων:

- F (As Fabricated): Σημαίνει όπως παρασκευάστηκε, με άλλα λόγια όπως χυτεύθηκε, ψυξηλατήθηκε ή θερμοηλατήθηκε.
- O (Annealed): Σημαίνει ότι το κράμα έπειτα από την παρασκευή του έχει υποστεί ανόπτηση για να επιτευχθεί η αύξηση της ολκιμότητας του ή/και ανακούφιση των τάσεων.
- H (Strain Hardened): Περιγράφει τα ελατά κράματα που υπόκεινται σε εργοσκλήρυνση (δηλαδή σκλήρυνση με ενδοτράχυνση).
- W (Solution Heat Treated): Αναφέρεται σε κράματα που επιδέχονται θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης. Πραγματοποιείται σπάνια και για κράματα που παθαίνουν γήρανση σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος έπειτα από μια θερμική κατεργασία.
- T (Tempered): Περιγράφει τα χυτά και ελάσματα διαμόρφωσης που έχουν κατεργαστεί με θερμική κατεργασία γήρανσης με ή χωρίς κατεργασία εργοσκλήρυνσης για να αυξηθεί η ανθεκτικότητά τους.

Να σημειωθεί ότι τα γράμματα H και T ακολουθούνται από έναν ή και περισσότερους αριθμούς οι οποίοι δίνουν περισσότερες λεπτομέρειες για την κατάσταση της κατεργασίας. (Callister, 2016)

Κατηγορίες κραμάτων διαμόρφωσης

Τα κράματα διαμόρφωσης κατατάσσονται σε δύο υποκατηγορίες, οι οποίες είναι :

- Τα κράματα που δεν υπόκεινται σε σκλήρυνση δομής με θερμική κατεργασία. Τα κράματα αυτά ανήκουν στις σειρές 1xxx, 3xxx, 5xxx και είναι μονοφασικά με μικρά ποσοστά εγκλεισμάτων ή μεσομεταλλικών ενώσεων. Η κατεργασία σκλήρυνσης κυρίως η ενδοτράχυνση, είναι μια διαδικασία ώστε να ρυθμιστούν οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων.
- Τα κράματα στα οποία χρησιμοποιείται σκλήρυνση δομής με θερμικές κατεργασίες. Η κατηγορία αυτή αφορά τα κράματα των σειρών 2xxx, 6xxx, 7xxx. (Μεκερίδης, 2010).

1xxx:

Στην κατηγορία αυτή ανήκει το καθαρό αλουμίνιο με ποσοστά 99-99.5% περιεκτικότητα σε αλουμίνιο. Το καθαρό αλουμίνιο χρησιμοποιείται κυρίως σε βιομηχανίες ηλεκτρικών και χημικών προϊόντων.

2xxx:

Σε αυτή την κατηγορία αυτή ανήκουν τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους το χαλκό (Cu). Τα κράματα που ανήκουν σε αυτή την κατηγορία ενδέχεται να περιέχουν και άλλα στοιχεία στην δομή τους, όπως το μαγνήσιο (Mg). Πρόκειται για κράματα με αρκετά υψηλή αντοχή (έως και 455MPa) και για αυτόν τον λόγο χρησιμοποιούνται κυρίως σε κατασκευές αεροσκαφών (κράμα 2024), σασί φορητών (κράμα 2014) και σπειρωμάτων (κράματα 2124, 2324).

3xxx:

Κατατάσσονται τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους το μαγγάνιο (Mn). Τα κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν υψηλή αντοχή σε διάβρωση και αρκετά καλή συγκολλησιμότητα. Η σκλήρυνση των κραμάτων αυτών γίνεται με τη διαδικασία της ενδοτράχυνσης. Πρόκειται για κράματα γενικής χρήσης, τα οποία χρησιμοποιούνται σε πλήθος εφαρμογών όπως λαμαρίνες, σωληνώσεις, συσκευασίες και υποδομές κτιρίων.

4xxx:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους το πυρίτιο (Si). Τα κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν υψηλή θερμική

κατεργασιμότητα και αρκετά καλή ολκιμότητα λόγω του πυριτίου. Πρόκειται για κράματα, τα οποία χρησιμοποιούνται ως ράβδοι και φύλλα συγκόλλησης και για σφυρήλατα μέρη κατασκευών.

5xxx:

Σε αυτή την κατηγορία ανήκουν τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους το μαγνήσιο (Mg). Τα κράματα αυτής της κατηγορίας ενδοτραχύνονται με ψυξηλασία, έχουν υψηλή αντοχή, ανθεκτικότητα στη διάβρωση και παρουσιάζουν μεγάλη δυσκαμψία. Επιπλέον έχουν καλή συγκολλησιμότητα. Πρόκειται για κράματα, τα οποία χρησιμοποιούνται για ναυπηγικές και άλλες θαλάσσιες κατασκευές, κατασκευές γεφυρών, και πιεστικών δοχείων. Ενδεικτικά κράματα της σειράς με εφαρμογές σε κατασκευές που εκτίθενται σε θαλάσσιο περιβάλλον είναι τα κράματα 5052, 5083 και 5086. Άλλα κράματα της σειράς βρίσκουν και ειδικές εφαρμογές σε συσκευασίες (5182) και αυτοκίνητα (κράματα 5252, 5457).

6xxx:

Ανήκουν τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους το μαγνήσιο (Mg) και το πυρίτιο (Si). Τα κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν υψηλή θερμική κατεργασιμότητα, συγκολλησιμότητα, αρκετά καλή αντοχή και ικανότητα διέλασης. Πρόκειται για κράματα, τα οποία χρησιμοποιούνται σε κατασκευές υποδομών, αυτοκινήτων και σωληνώσεων.

7xxx:

Στην κατηγορία αυτή αναφέρονται τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους τον ψευδάργυρο (Zn). Τα κράματα αυτής της κατηγορίας ενδέχεται να περιέχουν και άλλα στοιχεία, όπως χαλκό (Cu), μαγνήσιο (Mg), χρώμιο (Cr) και ζirkόνιο (Zr). Τα κράματα αυτής της κατηγορίας έχουν τις υψηλότερες αντοχές συγκριτικά με τις άλλες κατηγορίες, ορισμένα έχουν υψηλή ακαμψία (κράματα 7150, 7475), ενώ η αντοχή τους σε διάβρωση είναι μικρότερη από αυτή των κατηγοριών 5xxx, 6xxx.

8xxx:

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης τους τον σίδηρο (Fe), το νικέλιο (Ni), το λίθιο (Li) και τον κασσίτερο (Sn). Πρόκειται για τα λιγότερο χρησιμοποιούμενα κράματα.

9xxx:

Δεν αναφέρεται κάποιο κράμα.

Κατηγορίες των κραμάτων χύτευσης

Τα κράματα που ανήκουν σ' αυτή την κατηγορία περιλαμβάνουν μεγάλες ποσότητες στοιχείων κραματοποίησης, όπως πυρίτιο και χαλκό. Το γεγονός αυτό ενέχει ιδιαίτερης προσοχής διότι κάθε τραχύ και εύθραυστο συστατικό, όταν δεχθεί μεγάλα φορτία υπάρχει περίπτωση να προκαλέσει ρωγμές και εσωτερικές εγχοπές. Παρατηρείται ότι σε μεγάλες ετερογενείς δομές η αντοχή ως προς την κόπωση αυτών των κραμάτων δεν είναι ικανοποιητική. Αντιθέτως κατασκευές με σωστές μεταλλουργικές και χυτευτικές κατεργασίες δεν παρουσιάζουν τέτοιου είδους αστοχίες.

Η επιμήκυνση και η αντοχή στα περισσότερα χυτά κράματα, όταν βρίσκονται σε κατάσταση κόπωσης, υστερούν σε σχέση με αυτές των κατεργάσιμων προϊόντων. Η κατάσταση αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι οι τεχνικές χύτευσης δεν μπορούν να αποτρέψουν πλήρως τα χυτευτικά σφάλματα. (Μεκερίδης, 2010), (Callister, 2016)

1xxx

Αφορά αλουμίνιο εμπορικής καθαρότητας το οποίο δεν επιδέχεται καμία είδους κατεργασία, όπως σκλήρυνση με γήρανση.

2xxx:

Πρόκειται για κράματα αλουμινίου, τα οποία έχουν ως βασικό στοιχείο κραματοποίησης το χαλκό (Cu). Το συγκεκριμένο κράμα μπορεί να κατεργαστεί με την διαδικασία γήρανσης. Το 201.0/AlCu4Ti (Ντουραλουμίνιο) είναι ένα ανθεκτικό κράμα το οποίο κατεργάζεται θερμικά. Έχει μεγάλη αντοχή στην κάμψη με αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται σε κατασκευές και εξαρτήματα με υψηλή καταπόνηση.

3xxx:

Κράματα με βασικό στοιχείο κραματοποίησης το πυρίτιο (Si), τον χαλκό (Cu) ή και πυρίτιο (Si) με μαγνήσιο (Mg). Η συγκεκριμένη σειρά εμπεριέχει υψηλό ποσοστό σε πυρίτιο και το γεγονός αυτό της προσδίδει υψηλή ελαστικότητα αλλά και υψηλή χυτευσιμότητα. Επιπλέον μπορεί να χυτευτεί με πολλές τεχνικές.

4xxx:

Αφορά τα κράματα με βασικό στοιχείο κραματοποίησης το πυρίτιο (Si). Τα συγκεκριμένα δεν επιδέχονται σκλήρυνση με την διαδικασία γήρανσης.

5xxx:

Τα κράματα της σειράς 5xx.x έχουν ως κύριο συστατικό το μαγνήσιο (Mg) και δεν επιδέχονται σκλήρυνση με γήρανση. Το πλεονέκτημα τους είναι η υψηλή αντοχή στο θαλάσσιο περιβάλλον. Η χυτευσιμότητα τους ωστόσο είναι μέτρια.

7xxx:

Στη σειρά ανήκουν κράματα με κύριο συστατικό τον ψευδάργυρο (Zn) αλλά και κράματα με κύρια συστατικά τον ψευδάργυρο (Zn) και το μαγνήσιο (Mg). Διαθέτουν υψηλή αντοχή στην διάβρωση όμως χυτεύονται δύσκολα, αλλά μπορούν να σκληρυνθούν με την διαδικασία γήρανσης. Σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος υφίστανται φυσική γήρανση με αποτέλεσμα οι μηχανικές τους να επηρεάζονται.

1.3 Το αλουμίνιο στις ναυπηγικές κατασκευές

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται σε ναυπηγικές κατασκευές για πάνω από έναν αιώνα και συνεχίζει να αποτελεί αξιόπιστο κατασκευαστικό υλικό. Αυτό οφείλεται στο ότι η χρήση του συμβάλει στη μείωση του βάρους των κατασκευών και κατά συνέπεια στην κατασκευή ταχύτερων πλοίων. Επιπροσθέτως, με τη μείωση του βάρους ενός πλοίου, μειώνεται σημαντικά και η κατανάλωση του σε καύσιμα. Αυτό μεταφράζεται αφενός μεν σε εξοικονόμηση χρήματων, αφετέρου δε σε μείωση των εκπομπών ρύπων στην ατμόσφαιρα και άρα σε προστασία του περιβάλλοντος. Τα πλοία με κύριο κατασκευαστικό υλικό το αλουμίνιο μπορούν να διανύουν μεγαλύτερες αποστάσεις, να μεταφέρουν μεγαλύτερο φορτίο και να έχουν αυξημένη σταθερότητα. Η χρήση του αλουμινίου στις ναυπηγικές κατασκευές γνωρίζει ολοένα και μεγαλύτερη ανάπτυξη. Όλο και περισσότερα ναυπηγεία και εργοστάσια που παλαιότερα ασχολούνταν κυρίως με χάλυβα, εξειδικεύονται σήμερα στην διαχείριση του αλουμινίου.

Το αλουμίνιο ναυπηγικών κατασκευών είναι διαθέσιμο σε διάφορες μορφές και διαστάσεις, συμπεριλαμβανομένων των φύλλων, των ελασμάτων, των σφυρήλατων και των προϊόντων χύτευσης.

Η επισκευή τμημάτων από αλουμίνιο τις περισσότερες φορές είναι ευκολότερη σε σχέση με τον χάλυβα. Αυτό συμβαίνει γιατί η κατεργασιμότητα του αλουμινίου είναι μεγαλύτερη, ενώ τα εργαλεία κατεργασίας και η απαιτούμενη αντίστοιχη εξειδίκευση είναι παρόμοια.

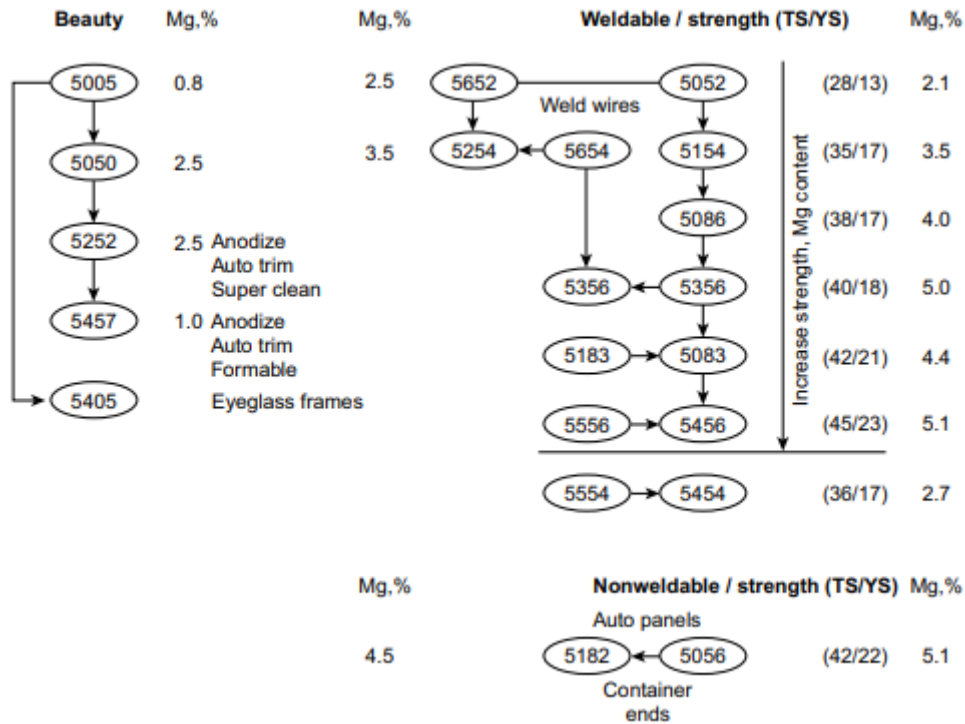
Όσον αφορά το κόστος της κατασκευής των πλοίων, οι κατασκευές από αλουμίνιο καταφέρνουν να ανταγωνίζονται τις αντίστοιχες με χάλυβα. Αυτό συμβαίνει διότι η πρόοδος της τεχνολογίας έχει αυξήσει την παραγωγικότητα και έχει επιταχύνει και διευκολύνει τις διαδικασίες της παραγωγής. Πέραν αυτού όταν ένα πλοίο από αλουμίνιο ολοκληρώσει τον κύκλο ζωής του, τα μέρη του μπορούν να ανακυκλωθούν, γεγονός που προσθέτει ακόμη μεγαλύτερη αξία στην χρήση του. (Εικ.1.1) (Novak, 2010)

Ωστόσο οι ναυπηγικές κατασκευές από αλουμίνιο απαιτούν καλή αντιπυρική μόνωση, καθώς η θερμοκρασία τήξης του αλουμινίου είναι χαμηλότερη από την αντίστοιχη του χάλυβα. (Novak,2010)

Εφαρμογές σε ναυπηγικές κατασκευές, βρίσκουν κυρίως τα κράματα της κατηγορίας 5xxx. Έχει βρεθεί ότι το μαγνήσιο είναι αποτελεσματικότερο ως στοιχείο σκλήρυνσης από ότι το μαγγάνιο και μπορεί να προστεθεί στο αλουμίνιο σε πολύ μεγαλύτερες ποσότητες. Με κριτήριο τη σκληρότητα,

περιεκτικότητα περίπου 0.8% Mg ισοδυναμεί με 1.25% Mn. Στον Πίνακα 1.2 παρουσιάζονται ορισμένα στοιχεία για τα συνηθέστερα χρησιμοποιούμενα κράματα της κατηγορίας. (Davis ,2001)

Πίνακας 1.1: Ιδιότητες των κυριότερων κραμάτων της σειράς 5xxx. Η τάση εφελκυσμού (TS) και το όριο διαρροής (YS) δίνονται σε ksi. (Davis, 2001)



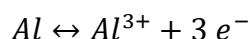
Εικ.1.1: Χρήση Αλουμίνιου στην Ναυπηγική. (Novak, 2010)

Κεφάλαιο 2: Διάβρωση αλουμινίου

2.1 Εισαγωγή

Διάβρωση θεωρείται η απώλεια μετάλλου από τη δράση διαβρωτικών παραγόντων. Μια γενική περιγραφή της διάβρωσης μπορεί να θεωρηθεί η υποβάθμιση ενός υλικού, εξαιτίας της επαφής του με το περιβάλλον, στο οποίο αυτό βρίσκεται. Με βάση αυτή την περιγραφή η έννοια της διάβρωσης επεκτείνεται και στα μη μεταλλικά υλικά. Στην εργασία αυτή η διάβρωση περιορίζεται στη διάβρωση των μετάλλων και πιο συγκεκριμένα στη διάβρωση του αλουμινίου. (Schofield, 2002)

Γενικά, η διάβρωση των μετάλλων προκαλείται εξαιτίας της μεταφοράς ηλεκτρονίων. Ειδικότερα, εάν απομακρύνονται ηλεκτρόνια από το μέταλλο, τότε το μέταλλο αυτό μετατρέπεται σε μεταλλικό ιόν. Στην περίπτωση του αργιλίου ισχύει:



Εφόσον το μέταλλο βρίσκεται μέσα σε ένα ιοντικό διάλυμα, το ιόν του μετάλλου εισέρχεται στο διάλυμα και στη συνέχεια μπορεί να αντιδρά και με άλλα ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα, προς σχηματισμό αδιάλυτων προϊόντων, όπως σκουριάς και οξειδίου του αργιλίου. (Schofield, 2002)

Το φαινόμενο της διάβρωσης αρχικά εμφανίζεται στην εξωτερική επιφάνεια του μετάλλου και στη συνέχεια επεκτείνεται σε ένα ορισμένο βάθος.

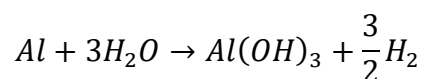
Παράμετροι που επηρεάζουν την αντίσταση των μεταλλικών υλικών στη διάβρωση είναι μεταξύ άλλων το είδος και η ποσότητα των στοιχείων κραματοποίησης, το μέγεθος των κόκκων, η παρουσία μικρορωγμών, το ποσοστό ξένων σωματιδίων και οι κατεργασίες που έχει υποστεί προηγουμένως το υλικό, όπως για παράδειγμα η ανόπτηση. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι υλικό που διαθέτει μικρή διάμετρο κόκκων παρουσιάζει μεγάλη αντίσταση στην επιφανειακή διάβρωση. (Προσπαθόπουλος, 2018)

2.2 Ο μηχανισμός της διάβρωσης του αλουμινίου

Όταν η εξωτερική επιφάνεια ενός κράματος του αλουμινίου εκτίθεται στο περιβάλλον, αντιδρά με το οξυγόνο και σχηματίζεται ένα λεπτό στρώμα οξειδίου του μετάλλου στην επιφάνεια αυτή. Το στρώμα αυτό του οξειδίου έχει πάχος μερικών νανομέτρων, είναι άχρωμο και εμποδίζει το οξυγόνο να έρθει σε επαφή με το υπόστρωμα του υλικού, οπότε το προστατεύει (δηλαδή του παρέχει παθητική προστασία). Σε αντίθεση με τον σίδηρο, το οξείδιο του αλουμινίου δεν αποκολλάται ούτε αποσαθρώνεται, και επομένως εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση του υλικού.

Εάν για κάποιο λόγο το στρώμα αυτό αφαιρεθεί ή καταστραφεί, τότε αυτό δημιουργείται εκ νέου. Εξαιτίας της παθητικής αυτής προστασίας, το αλουμίνιο θεωρείται ότι διαθέτει υψηλή αντίσταση στη διάβρωση. Το αλουμίνιο που έχει διαμορφωθεί κατάλληλα μπορεί να εμφανίσει εξαιρετική αντίσταση στη διάβρωση από άλατα, νερό, χημικούς, φυσικούς και περιβαλλοντικούς παράγοντες. (Davis, 2001), (Oguzie, 2007), (Μεκερίδης, 2010)

Η χημική αντίδραση της διάβρωσης του αλουμινίου, το οποίο βυθίζεται σε ένα υδατικό διαβρωτικό περιβάλλον φαίνεται παρακάτω:



Τα κράματα αλουμινίου, τα οποία περιέχουν χαλκό, ενδέχεται να έχουν μειωμένη αντίσταση στη διάβρωση, σε σχέση με άλλα. (Προσπαθόπουλος, 2018)

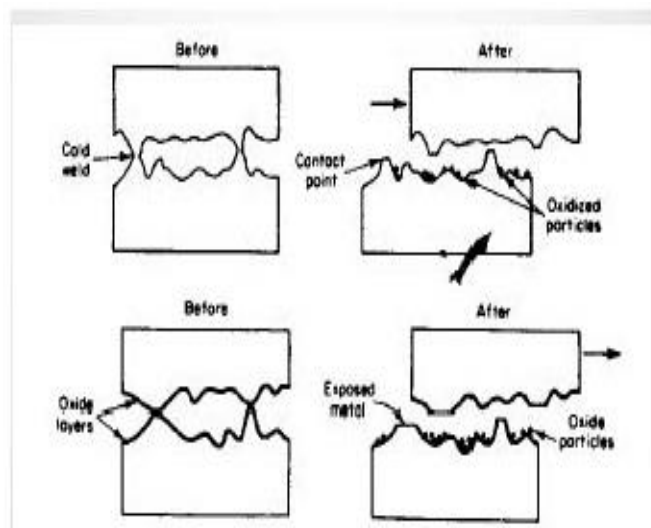
Εκτός από την ομοιόμορφη διάβρωση, παρουσιάζονται και μορφές τοπικής διάβρωσης. Η διάβρωση τοπικής μορφής εντοπίζεται σε μια ή περισσότερες περιοχές της επιφάνειας του μετάλλου. (Vargel, 2004), (Vellaiswamy, 2015), (Nzube, n.d.)

Γαλβανική διάβρωση

Η γαλβανική διμεταλλική διάβρωση (*Galvanic Corrosion*) είναι μια ηλεκτροχημική διαδικασία στην οποία ένα μέταλλο διαβρώνει ένα άλλο όταν αυτά βρίσκονται σε επαφή μεταξύ τους και βρίσκονται μέσα σε ένα διάλυμα ηλεκτρολύτη. Τότε σχηματίζεται ένα γαλβανικό ζεύγος, όπου ένα από τα μέταλλα του ζεύγους αποτελεί την άνοδο και η διάβρωση του επιταχύνεται, ενώ το άλλο αποτελεί την κάθοδο και διαβρώνεται πιο αργά. Η διαφορά στην γαλβανική (ή ηλεκτροχημική) σειρά μεταξύ των μετάλλων είναι η βασική αιτία της ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η ροή ηλεκτρονίων μεταξύ των μετάλλων είναι αποτέλεσμα της διαφοράς δυναμικού που αναπτύσσεται μεταξύ τους, ενώ η παρουσία ηλεκτρολύτη είναι απαραίτητη για την εμφάνιση γαλβανικής διάβρωσης, καθώς αυτός αποτελεί μέσο για τη μεταφορά ιόντων. (Vellaiswamy, 2015).

Διάβρωση με απόξεση

Η διάβρωση με απόξεση (*Fretting Corrosion*) προκαλείται κατά την σχετική κίνηση δύο επιφανειών που έρχονται σε επαφή. Λόγω της σχετικής τους κίνησης (ολίσθησης), προκαλείται η καταστροφή του προστατευτικού στρώματος ή της συγκόλλησης των περιοχών επαφής, επιτρέποντας την διάβρωση. Αυτή η μορφή διάβρωσης προκαλείται από την επιβολή φορτίων και όταν υπάρχουν κραδασμοί ή κάποια επαναλαμβανόμενη σχετική επιφανειακή κίνηση μεταξύ δυο μερών. Το αποτέλεσμα της διάβρωσης με απόξεση είναι η υποβάθμιση της ποιότητας του επιφανειακού στρώματος, προκαλώντας αυξημένη τραχύτητα επιφάνειας, μικροσκοπικές οπές, και μείωση της αντοχής σε κόπωση. Κατά την κίνηση προκαλείται αύξηση της μηχανικής φθοράς και απώλεια υλικού της επιφάνειας, που συχνά ακολουθείται από οξείδωση τόσο των μεταλλικών υπολειμμάτων όσο και των εκτεθειμένων μεταλλικών επιφανειών. Αυτό συμβαίνει διότι τα οξειδωμένα υπολείμματα είναι συνήθως πολύ πιο σκληρά από τις επιφάνειες από τις οποίες προήλθαν και ενεργούν συχνά ως λειαντικός παράγοντας. Στο παρακάτω σχήμα (Εικ.2.1) (Vellaiswamy, 2015) είναι εμφανή τα αποτελέσματα της διάβρωσης με απόξεση.



Εικ.2.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάβρωσης με απόξεση. (Vellaiswamy, 2015)

Διάβρωση από μικροοργανισμούς

Η διάβρωση από μικροοργανισμούς (*Microbial corrosion*) είναι η διαδικασία αποικοδόμησης που οφείλεται στη διάβρωση και οφείλεται σε διάφορα βακτήρια, μύκητες, μικροφύκη, οργανικές και ανόργανες χημικές ουσίες που βρίσκονται στη φύση. Οι συνηθέστεροι τύποι μικροοργανισμών που την προκαλούν είναι:

- Βακτήρια που ανάγουν τα θειικά (SRB): τα οποία περιλαμβάνουν *Desulfuromonas*, *Desulfobacter*, and *Desulfococcus*, κλπ. Τα SRB είναι αυστηρώς αναερόβια.
- Βακτήρια που οξειδώνουν το θείο (SOB): Είναι κυρίως του γένους *Thiobacillus*. Αυτοί οι οργανισμοί σχηματίζουν θειικό οξύ κατά την οξείδωση.
- Βακτήρια του σιδήρου (IO): *Gallionella*, *Leptothrix*, *Clonothrix*, *Sphaerotilus*. Αυτά τα βακτήρια αλληλεπιδρούν με τον σίδηρο κατά τη διάρκεια της αναπνοής. (Nzube, n.d.)

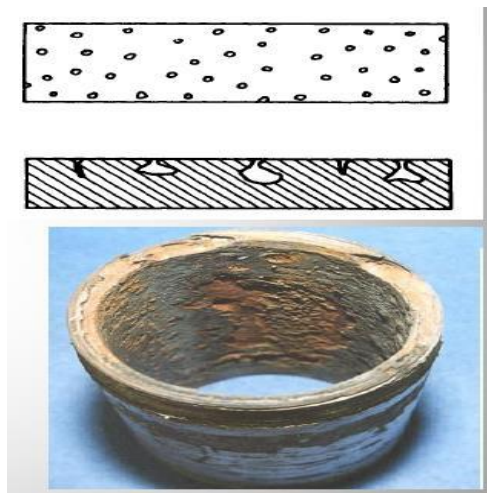
Τα κράματα αλουμινίου -μαγνησίου πλήττονται σημαντικά από αυτού του είδους τη διάβρωση, για αυτό δεν πρέπει να αγνοείται όταν πρόκειται για χρήση τους σε θαλάσσιες κατασκευές και κατασκευές ναυπηγικού ενδιαφέροντος. (Nzube, n.d.)

Περικρυσταλλική διάβρωση

Φαινόμενα περικρυσταλλικής διάβρωσης (*Intergranular corrosion*) αναπτύσσονται στα όρια των κόκκων της δομής ενός μετάλλου. Αυτό συμβαίνει γιατί σε ορισμένες περιοχές στα όρια των κόκκων συσσωρεύονται ενώσεις (προσμίξεις) ανοδικότερες του μετάλλου. Η δημιουργία αυτών των ενώσεων οφείλεται στην κατεργασία του υλικού και στις διεργασίες παραγωγής του. Το φαινόμενο εμφανίζεται σε ορισμένα κράματα αλουμινίου, όπως για παράδειγμα στα κράματα της κατηγορίας 6xxx. Η περικρυσταλλική διάβρωση μοιάζει στην εμφάνιση με τη διάβρωση οπών, όμως αυτή εξαπλώνεται και προσβάλλει όλη την επιφάνεια, ενώ η διάβρωση οπών περιορίζεται τοπικά και εμφανίζεται γύρω από εγκλείσματα στο υλικό. Τα κράματα της κατηγορίας 5xxx με περιεκτικότητα μαγνησίου (Mg) μεγαλύτερη του 3% επηρεάζονται από αυτού του τύπου την διάβρωση μόνο σε ειδικές συνθήκες.

Διάβρωση οπών

Η διάβρωση οπών (*Pitting corrosion*) συναντάται πολλές φορές σε κατασκευαστικά στοιχεία από αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου. Πρόκειται για διάβρωση στην οποία παρατηρείται τοπικός σχηματισμός προϊόντων της διάβρωσης, τα οποία συγκεντρώνονται γύρω από σημεία ασυνέχειας του προστατευτικού οξειδωτικού στρώματος στην επιφάνεια του αλουμινίου. Σε αυτά τα σημεία, όπου το μέταλλο έρχεται απευθείας σε επαφή με τους διαβρωτικούς παράγοντες του εξωτερικού περιβάλλοντος, δημιουργούνται οπές, οι οποίες ποικίλουν σε βάθος και διάμετρο. Ως εξωτερικό περιβάλλον μπορεί να θεωρηθεί κάποιος ηλεκτρολύτης, το θαλασσίνο νερό, ο ατμοσφαιρικός αέρας και η υγρασία. Ανάλογα τη ποιότητα του κράματος, του προστατευτικού στρώματος του οξειδίου της εξωτερικής επιφάνειας και το διαβρωτικό μέσο, διαφέρει και ο ρυθμός της αντίδρασης διάβρωσης, η έκταση της, το σχήμα και το μέγεθος των οπών. Ο βαθμός προσβολής του αλουμινίου από αυτού του τύπου την διάβρωση εξαρτάται από το ποσοστό και το είδος των στοιχείων κραματοποίησης. Για παράδειγμα η παρουσία μαγνησίου και μαγγανίου, δεν τον μεταβάλλουν αισθητά, ενώ η παρουσία σίδηρου και χαλκού τον αυξάνουν. Στην παρακάτω εικόνα (Εικ.2.2) εμφανίζεται το αποτέλεσμα που δημιουργεί η διάβρωση οπών στο μέταλλο. (Nzube, n.d.)



Εικ.2.2: Διάβρωση Οπών. (Nzube, n.d.)

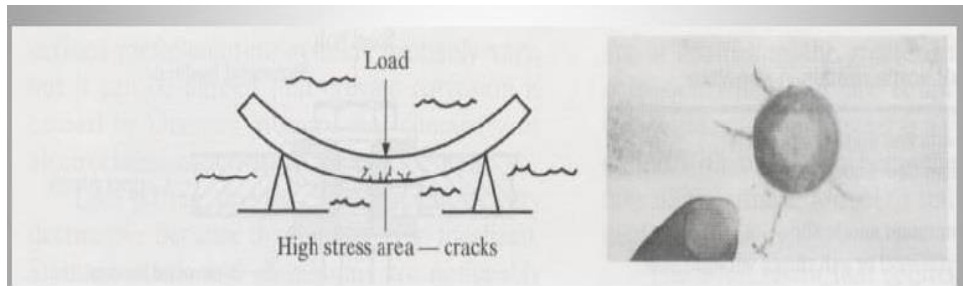
Διάβρωση σε χαραγές

Η διάβρωση σε χαραγές (*Crevice corrosion*) μπορεί να εμφανιστεί μεταξύ δυο επιφανειών του ίδιου ή διαφορετικού είδους μετάλλων. Εμφανίζεται όταν η συγκέντρωση του οξυγόνου είναι υψηλότερη σε μια περιοχή εξωτερικά της ρωγμής και χαμηλότερη σε μια περιοχή εσωτερικά αυτής. Η διαφορά συγκέντρωσης εμφανίζεται διότι εξωτερικά το οξυγόνο ανανεώνεται συνεχώς, ενώ εσωτερικά καταναλώνεται από τις αντιδράσεις διάβρωσης που πραγματοποιούνται. Αυτή η διαφορά στη συγκέντρωση του οξυγόνου δημιουργεί πόλωση στην περιοχή και ξεκινά η ηλεκτροχημική αντίδραση. Αρκετά κράματα αλουμινίου είναι επιρρεπή σε αυτού του είδους τη διάβρωση και για αυτό εφαρμόζονται κατάλληλες μέθοδοι προστασίας. (Nzube, n.d.)

Εργοδιάβρωση

Η εργοδιάβρωση (*Stress corrosion*) είναι αποτέλεσμα της μηχανικής καταπόνησης του μετάλλου, παρουσία διαβρωτικού παράγοντα, ή αλλιώς με ταυτόχρονη έκθεση του μετάλλου σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η διάβρωση συμβαίνει ως επακόλουθο της διάδοσης των ρωγμών στην δομή του υλικού. Ο μηχανισμός διάδοσης των ρωγμών περιγράφεται από την εξάπλωση των ήδη υπάρχουσών μικρορωγμών περικρυσταλλικά και την συνένωση τους με άλλες ρωγμές στην διεπιφάνεια των κόκκων. Στην συνέχεια οι ρωγμές διαδίδονται και πέρα από τα όρια των κόκκων.

Στην (Εικ.2.3) παρουσιάζονται οι ρωγμές που ξεπερνούν τα όρια των κόκκων , ειδικά στην περιοχή που έχει υποστεί μεγάλες τάσεις. (Nzube N.D)



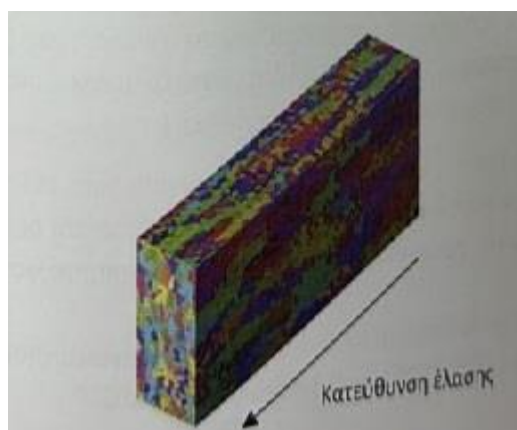
Εικ.2.3: Εργοδιάβρωση (Stress Corrosion Cracking). (Nzube, n.d.)

Διάβρωση λόγω κόπωσης

Η διάβρωση λόγω κόπωσης (*Fatigue corrosion*) έχει αρκετά κοινά στοιχεία με την εργοδιάβρωση. Πρόκειται για διάβρωση, η οποία συμβαίνει λόγω μηχανικής καταπόνησης και επαναλαμβανόμενης φόρτισης με εναλλασσόμενα φορτία, με ταυτόχρονη έκθεση του μετάλλου σε διαβρωτικό περιβάλλον. Η διάβρωση που οφείλεται σε κόπωση υποβαθμίζει αρκετά τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και καθιστά απαραίτητο τον τακτικό έλεγχο του, ούτως ώστε να μην αστοχήσει σε τάσεις μικρότερες από τις προβλεπόμενες. (Nzube, n.d.)

Διάβρωση Αποφλοίωσης

Η διάβρωση αποφλοίωσης (*Exfoliation corrosion*) είναι η πιο καταστροφική μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης, εμφανίζεται συνήθως σε κράματα αλουμινίου τα οποία επιδέχονται μηχανική κατεργασία διαμόρφωσης με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν επιμηκυσμένους και ισοπεδωμένους κόκκους που είναι παράλληλοι μεταξύ τους. Στην (Εικ.2.4) φαίνεται πως σε ένα καθαρό αλουμίνιο η μικροδομή του περιέχει πολλαπλά στρώματα. Όπως και στην περικρυσταλλική διάβρωση, έτσι και στην διάβρωση αποφλοίωσης η αιτία είναι η γαλβανική δράση μεταξύ των κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων ή κατά μήκος των διευθύνσεων διαφορισμού. Η διάβρωση αποφλοίωσης μπορεί να συμβεί και στα χυτά προϊόντα όταν συμβαίνει διαχωρισμός σε επιμήκεις διευθύνσεις παράλληλες με την επιφάνεια. (Λεκάτου, 2022)



Εικ.2.4: Μικροδομή καθαρού αλουμινίου έπειτα από θερμική κατεργασία . (Λεκάτου, 2022)

Για να επιτευχθεί διάβρωση αποφλοΐωσης πρέπει να πληρούνται οι παρακάτω προϋποθέσεις:

- Έντονη προσανατολισμένη μικροδομή.
- Να υπάρχει διαβρωτικό περιβάλλον.
- Διαφορισμός σύστασης κατά μήκος των ορίων κόκκων ή επιλεκτικών διευθύνσεων, για να σχηματιστεί γαλβανικό κελί μεταξύ των ζωνών.

Εκτός από τις παραπάνω προϋποθέσεις προκύπτει και μια τέταρτη για την διάβρωση αποφλοΐωσης η οποία είναι η άσκηση τάσεων στα τοιχώματα του μετάλλου από το οξείδιο. Ο έλεγχος της κινητικής της διάβρωσης αποφλοΐωσης προκύπτει από την τελευταία φάση της εργοδιάβρωσης. (Λεκάτου, 2022)

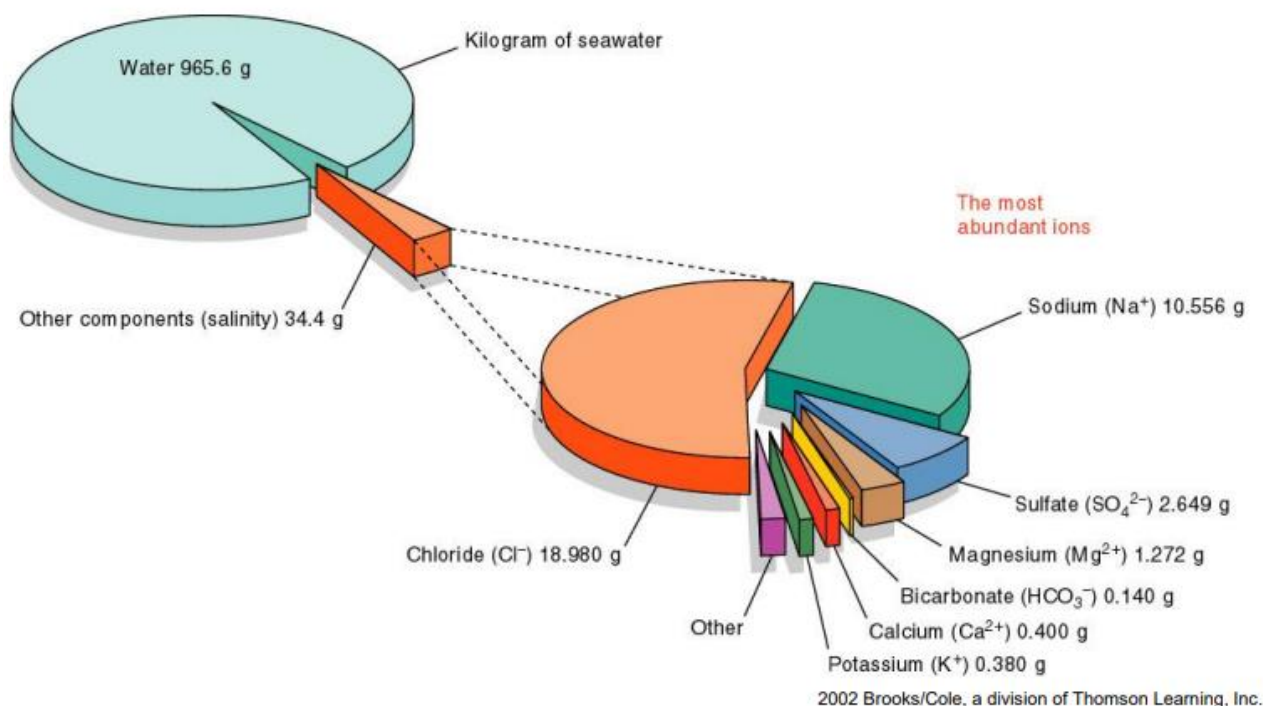
Εκλεκτική Διάβρωση

Η διάβρωση αυτού του τύπου απαντάται και ως αποκρυστατοποίηση (selective attack / de-alloying). Οφείλεται στην απομάκρυνση του λιγότερο ευγενούς μετάλλου από ένα μεταλλικό κράμα που διαθέτει περιοχές με διαφορετικό ηλεκτροδιακό δυναμικό. Αυτό έχει ως συνέπεια τη διάλυση του στοιχείου που είναι πιο επιδεκτικό στη διάβρωση, ενώ το υπόλοιπο μένει ως έχει, με αποτέλεσμα το κράμα να εμφανίζει πλέον μειωμένες μηχανικές αντοχές.

2.3 Αλουμίνιο και θαλάσσιο περιβάλλον

Το θαλάσσιο περιβάλλον και οι ιδιότητες του

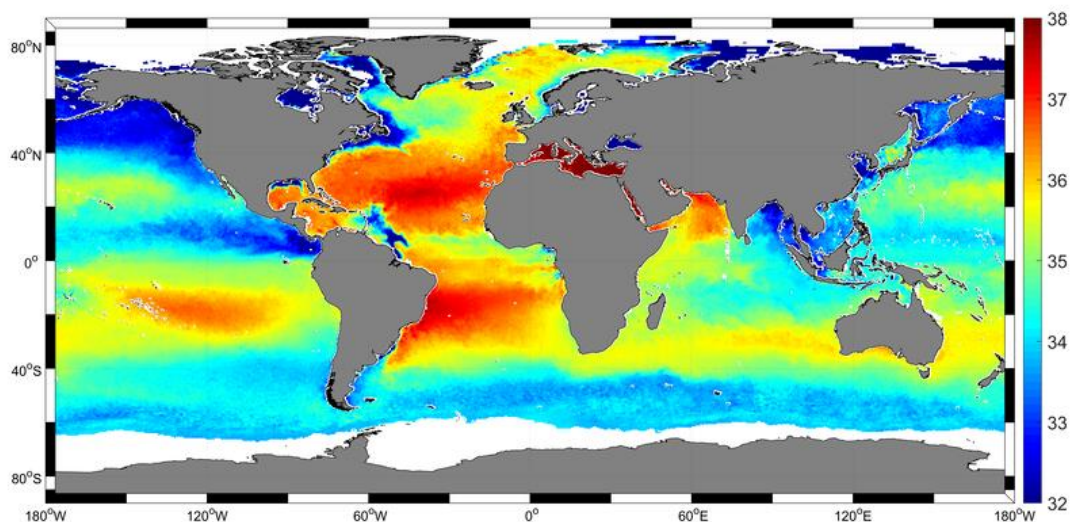
Τα ιόντα του άλατος NaCl (χλωριούχο νάτριο), όπως και άλλες ουσίες διαλύονται στο νερό σε ποσοστό 3.5% (αλμυρότητα). Παρακάτω (Εικ.2.5) (Brooks, 2002) φαίνεται η περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε προσμείξεις.



Εικ.2.5: Περιεκτικότητα του θαλασσινού νερού σε διάφορα χημικά στοιχεία (Brooks, 2002).

Η αλμυρότητα του θαλασσινού νερού αυξάνεται ή μειώνεται τοπικά όταν διαφεύγει ή εισέρχεται καθαρό νερό σε αυτό. Το καθαρό νερό μπορεί να απομακρυνθεί με τη μορφή σταγονιδίων με τη διαδικασία της εξάτμισης ή με το σχηματισμό πάγου. Το καθαρό νερό μπορεί να εισέλθει στη θάλασσα είτε ως νερό βροχής, είτε από αστικά κέντρα, από υπόγειες πηγές και ποταμούς κατά το λιώσιμο των πάγων. Στην (Εικ.2.6) (World Ocean Atlas, 2009 NOAA ,2012) περιλαμβάνεται χάρτης που δείχνει την αλμυρότητα του θαλασσινού νερού και μια κλίμακα η οποία εκφράζει την αλατότητα του θαλασσινού νερού σε μονάδα μέτρησης PSU. Συγκεκριμένα, οι μετρήσεις στα κόκκινα σημεία του χάρτη δείχνουν ότι στα 1000 μέρη θαλασσινού νερού που θα εξατμιστούν, θα μείνουν 37 μέρη άλατος. Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιούνται με ειδικά όργανα που

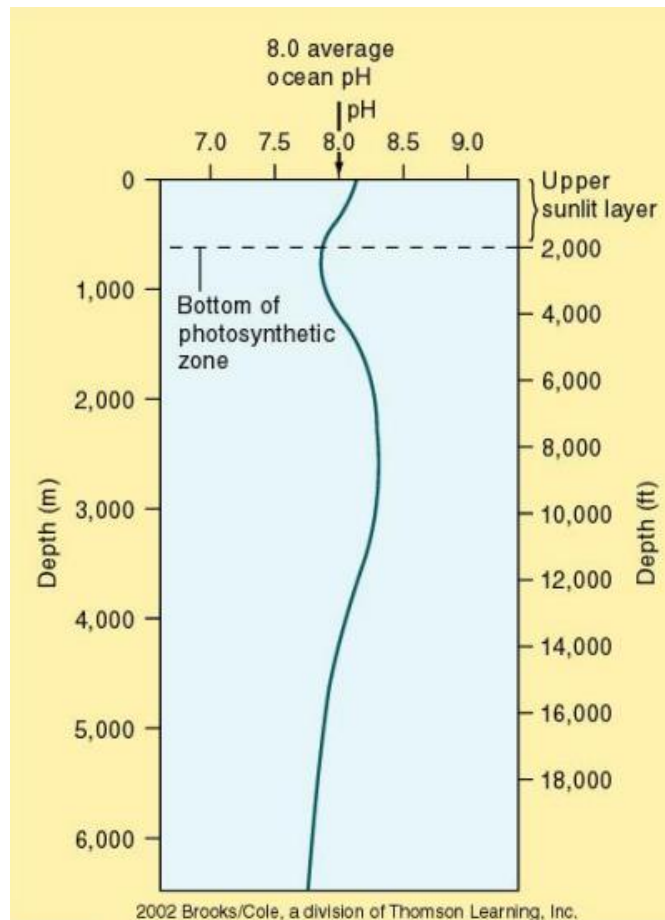
τοποθετούνται μέσα στον βυθό, και τα οποία καταγράφουν επίσης τις τιμές της θερμοκρασίας, της αγωγιμότητας, της αλατότητας και της πυκνότητας του θαλασσινού νερού.



Εικ.2.6: Αλμυρότητα του θαλασσινού νερού στον πλανήτη (NOAA ,2012).

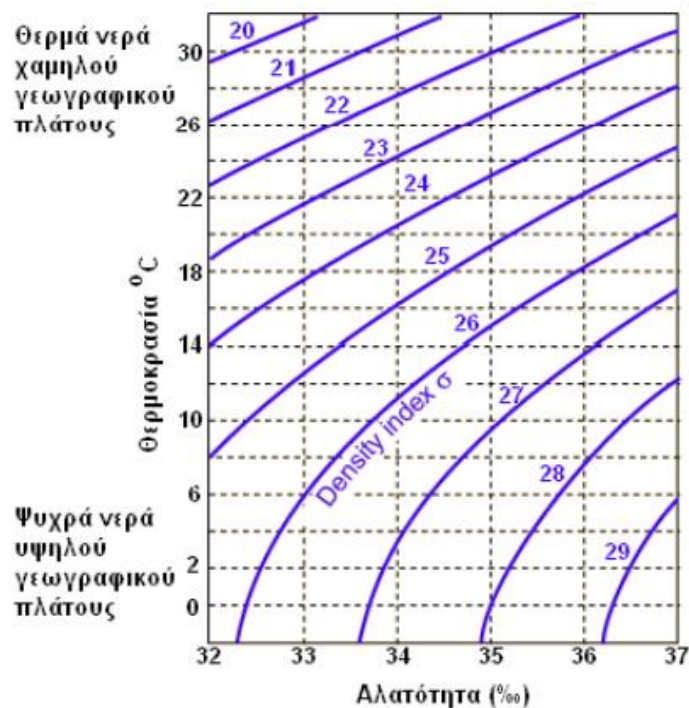
Γενικά η σύσταση του θαλασσινού νερού διατηρείται σε ισορροπία. Αυτό συμβαίνει διότι, όταν ένα στοιχείο προστεθεί στο θαλάσσιο περιβάλλον σε συγκεκριμένη ποσότητα, η ίδια ακριβώς ποσότητα του θα απομακρυνθεί από αυτό από κάποια άλλη τοποθεσία. Ωστόσο τα διάφορα στοιχεία που υπάρχουν στο θαλασσινό νερό έχουν μια ορισμένη διάρκεια παραμονής μέσα σε αυτό, η οποία εξαρτάται από το είδος τους. Για παράδειγμα στοιχεία όπως το μαγγάνιο έχουν μικρότερη διάρκεια παραμονής (αφού οξειδώνονται και δεσμεύονται σε ιζήματα), ενώ στοιχεία όπως το κάλιο, το μαγνήσιο και το ασβέστιο έχουν πολύ μεγαλύτερη διάρκεια παραμονής.

Η τιμή του pH του θαλασσινού νερού είναι κατά μέσο όρο 8.0. Αυτό σημαίνει πως πρόκειται για ένα ελαφρώς αλκαλικό διάλυμα. Το pH μεταβάλλεται ανάλογα με το βάθος της θάλασσας, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα (Εικ.2.7) (Brooks, 2002).



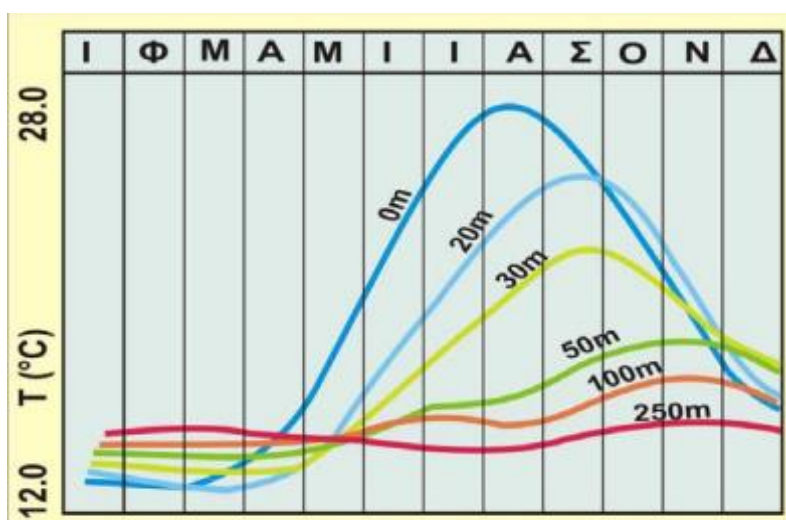
Εικ.2.7: Το pH του θαλασσινού νερού διαφοροποιείται ανάλογα με το βάθος της θάλασσας. (Brooks, 2002).

Όσον αφορά την πυκνότητα του θαλασσινού νερού, αυτή επηρεάζεται από την αλατότητα, το γεωγραφικό πλάτος, και την θερμοκρασία του νερού. Το διάγραμμα (Εικ.2.8) (Δασενάκης,2015) που ακολουθεί, συσχετίζει αυτούς τους παράγοντες σε σχέση με την πυκνότητα του θαλασσινού νερού. (Brooks, 2002), (Αλμπανάκης, 2007), (Δασενάκης,2015)



Εικ.2.8: Διάγραμμα που δείχνει τη σχέση της θερμοκρασίας, της αλατότητας και της πυκνότητας του θαλασσινού νερού. (Δασενάκης, 2015)

Συγκεκριμένα για τις ελληνικές θάλασσες παρουσιάζεται ένα ενδεικτικό θερμοκρασιακό διάγραμμα (Εικ.2.9) (Αλμπανάκης, 2007), που δείχνει τις τιμές στις οποίες κυμαίνεται η θερμοκρασία στη διάρκεια ενός έτους και ανάλογα με το βάθος από την επιφάνεια της θάλασσας.



Εικ.2.9: Κατανομή της θερμοκρασίας στο Αιγαίο κατά τη διάρκεια του έτους. (Αλμπανάκης, 2007)

Το αλουμίνιο στο θαλάσσιο περιβάλλον

Η χρήση κραμάτων αλουμινίου σε ναυπηγικές κατασκευές παρουσιάζει αμείωτο ενδιαφέρον λόγω της αυξανόμενης ανάγκης εφαρμογής ελαφρών δομικών υλικών. Όσο αποφεύγεται η γαλβανική επαφή με πιο ευγενή μέταλλα, τα περισσότερα κράματα, όπως αυτά των κατηγοριών: AA1xxx (εμπορικά καθαρά κράματα), 3xxx (Al-Mn), 5xxx (Al-Mg) και 6xxx (Al-Mg-Si), είναι ανθεκτικά στη διάβρωση στο θαλασσινό νερό. Τα κράματα της κατηγορίας 5xxx είναι ειδικά κράματα που διαθέτουν αντοχή στο θαλάσσιο περιβάλλον. Αρκεί να αναφερθεί ότι τα σκάφη αλουμινίου κατασκευασμένα από κράματα της σειράς 5xxx χρησιμοποιούνταν ήδη από τη δεκαετία του 1930 με καταγεγραμμένη διάρκεια ζωής μεγαλύτερη των 40 ετών. Αντίθετα, τα κράματα υψηλής αντοχής των κατηγοριών 2xxx (Al-Cu) και 7xxx (Al-Zn-Mg) δεν προτείνονται για χρήση σε θαλάσσιο περιβάλλον.

Το εμπορικά καθαρό αλουμίνιο και τα κράματα του αν και επιρρεπή στην διάβρωση, είναι αρκετά ανθεκτικά στο θαλάσσιο περιβάλλον. Ωστόσο πάνω από την επιφάνεια της θάλασσας, ο αέρας περιέχει αρκετά σταγονίδια θαλασσινού νερού, τα οποία αιωρούνται με τη μορφή υγρασίας. Κάτω από την επιφάνεια της θάλασσας αντίστοιχα, στο θαλασσινό νερό περιέχονται ζωντανοί οργανισμοί, μικροοργανισμοί, αέρια, οξυγόνο, οργανικές ουσίες ως απόβλητα ζωντανών οργανισμών ή οργανισμοί που αποσυντίθενται. Επιπλέον ιόντα του χλωρίου αρνητικά φορτισμένα βρίσκονται σε αφθονία εντός της θάλασσας. Απόρροια όλων αυτών των παραγόντων είναι ότι το θαλάσσιο περιβάλλον λειτουργεί ως ένα ισχυρό διαβρωτικό μέσο για τα μέταλλα που εκτίθενται σε αυτό, συμπεριλαμβανομένου και του αλουμινίου. Όταν το αλουμίνιο βρίσκεται σε θαλάσσιο περιβάλλον, συμβαίνουν φαινόμενα οξειδωσης που συντελούν στη διάβρωση του μετάλλου, παράλληλα με το σχηματισμό του οξειδίου (Al_2O_3), στην επιφάνειά του. (McDonald, 1964), (Shen, 2020), (Oguzie, 2007).

Σε αντίθεση με τον χάλυβα, η τοπική διάβρωση του αλουμινίου καθορίζεται αρχικά από τις ιδιότητες, την κατανομή και το μέγεθος των στοιχείων κραματοποίησης και σε δεύτερο χρόνο από τις ιδιότητες του μητρικού υλικού. Εάν το κράμα αλουμινίου περιέχει προσμίξεις από ευγενέστερα στοιχεία (όπως για παράδειγμα σίδηρο, πυρίτιο), τότε λαμβάνουν χώρα τοπικοί μηχανισμοί γαλβανικής διάβρωσης. (Μεκερίδης, 2010)

Η διάβρωση του αλουμινίου έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια υλικού, την υποβάθμιση των μηχανικών και λοιπών ιδιοτήτων του εναπομείναντος υλικού και την μείωση της διάρκειας ζωής των κατασκευών, στις οποίες χρησιμοποιείται. Συνεπώς οι μηχανισμοί παρεμπόδισης της εξέλιξης διαβρωτικών φαινομένων στα μέταλλα έχουν ιδιαίτερη σημασία και συνεχίζουν να μελετώνται με αμείωτο ενδιαφέρον. Με αυτόν τον τρόπο, μπορεί να μειωθεί το κόστος αντικατάστασης και επισκευής μεταλλικών κατασκευαστικών στοιχείων, καθώς και το κόστος συντήρησης των ναυπηγικών ή θαλάσσιων κατασκευών. (McDonald, 1964)

Κεφάλαιο 3: Αναστολείς της διάβρωσης φιλικό προς το περιβάλλον

3.1 Εισαγωγή

Το αλουμίνιο από μόνο του δεν είναι ανθεκτικό στη διάβρωση, ωστόσο, γίνεται εξαιρετικά ανθεκτικό μόλις σχηματιστεί ένα στρώμα οξειδίου επάνω στην επιφάνεια του. Όταν το αλουμίνιο εκτίθεται σε όξινο, αλκαλικό ή περιβάλλον χλωριόντων, το στρώμα οξειδίου καταστρέφεται, αφήνοντας το αλουμίνιο εκτεθειμένο στο διαβρωτικό περιβάλλον.

Για κλειστά συστήματα, στα οποία δεν υπάρχει ροή, ή μερικές φορές ακόμη και σε συνθήκες όπου υπάρχει ροή του διαβρωτικού μέσου, είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούνται αναστολείς της διάβρωσης. Οι αναστολείς της διάβρωσης είναι χημικές ενώσεις, που προστίθεται στο διαβρωτικό μέσο σε πολύ μικρές ποσότητες (συνήθως έως 1% κ.β.). Αυτές οι ενώσεις έχουν την ικανότητα να προσροφώνται στην μεταλλική επιφάνεια, λόγω ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και των φορτισμένων μορίων του αναστολέα, και με αυτόν τον τρόπο μπορούν να αναστέλλουν την διάβρωση. (Lai, 2021)

Η απόδοση των αναστολέων της διάβρωσης συνήθως αξιολογείται από τη σύγκριση του ποσοστού του ρυθμού διάβρωσης του διαβρωτικού μέσου με αναστολείς, σε σχέση με το ρυθμό της διάβρωσης που συμβαίνει στο υλικό χωρίς την παρουσία αναστολέων. Ο ρυθμός της διάβρωσης σχετίζεται συνήθως άμεσα με την απώλεια μάζας (πόση μάζα του δείγματος χάνεται μετά την εργαστηριακή δοκιμή) καθώς και με την μέτρηση της ποσότητας υδρογόνου που εκλύεται στο περιβάλλον (πόσος όγκος του αερίου ελευθερώνεται). Αυτές οι δύο τεχνικές μέτρησης της αποτελεσματικότητας των αναστολέων είναι οι ευρύτερα χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητάς τους.

Οι αναστολείς της διάβρωσης μπορούν να χαρακτηριστούν ως καθοδικοί, ανοδικοί ή μεικτοί, ανάλογα με το εάν επιδρούν κυρίως στην παρεμπόδιση ή την αναστολή της καθοδικής ή της ανοδικής αντίδρασης της διαδικασίας διάβρωσης ή και των δύο. Ως αποτέλεσμα, προκαλούν μετατόπιση του δυναμικού διάβρωσης του μετάλλου είτε προς την καθοδική ή την ανοδική κατεύθυνση αντίστοιχα, είτε αφήνουν ουσιαστικά το δυναμικό διάβρωσης του μετάλλου λίγο - πολύ αμετάβλητο. Η αναστολή των ανοδικών ή καθοδικών αντιδράσεων διάβρωσης μπορεί να οφείλεται στη μείωση της ενεργού επιφάνειας του μετάλλου, ή και στην αλλαγή της ενέργειας ενεργοποίησης της διαδικασίας οξείδωσης ή αναγωγής. Ο συνδυασμός καθοδικών και ανοδικών

αναστολέων διάβρωσης συχνά προσφέρει επιπλέον προστασία. Όποια και αν είναι η αντίδραση που παρεμποδίζεται από τον αναστολέα της διάβρωσης, αυτός αλληλοεπιδρά με το σύστημα μετάλλου - διαλύματος σχηματίζοντας μια προστατευτική μεμβράνη, η οποία μπορεί να είναι τριών διαφορετικών τύπων:

(Monticelli, 2018)

- Μεμβράνη παθητικοποίησης
- Μεμβράνη καθίζησης
- Μεμβράνη προσρόφησης.

Προκειμένου να αυξηθεί η απόδοση ενός αναστολέα διάβρωσης, συνήθως αυτός αναμειγνύεται με ένα μείγμα επιφανειοδραστικών ουσιών και διαλυτών, που στη συνέχεια αποτελούν τον αναστολέα διάβρωσης. Αξίζει να σημειωθεί ότι κάθε αναστολέας διάβρωσης είναι συνήθως αποτελεσματικός για συγκεκριμένα μεταλλικά υλικά και μέσα σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον, ενώ η παραμικρή αλλαγή στο περιβάλλον ή στο μέταλλο μπορεί να επηρεάσει την αποτελεσματικότητά του. Φυσικές οργανικές ενώσεις χρησιμοποιούνται συχνά ως αναστολείς διάβρωσης. Η μη τοξικότητα των ενώσεων αυτών σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος και τη διαθεσιμότητά τους, σε συνδυασμό με το γεγονός ότι είναι ανανεώσιμες, έχουν συμβάλει στην υιοθέτησή τους ως μια εξαιρετική εναλλακτική λύση για την αντικατάσταση όσο το δυνατόν των περισσότερων μέχρι στιγμής χρησιμοποιούμενων αναστολέων διάβρωσης. Επιπλέον, η φροντίδα του περιβάλλοντος μέσω της χρήσης βιώσιμων πόρων, οι οποίοι βρίσκονται άφθονοι στη φύση, είναι μείζονος σημασίας και θα έχει αυξανόμενο αντίκτυπο στην κοινωνία και την ευημερία των ανθρώπων με την πάροδο των ετών. Ως αποτέλεσμα, οι αναστολείς που είναι φιλικοί προς το περιβάλλον, ή αλλιώς οι πράσινοι αναστολείς (*green inhibitors*), προτιμώνται πλέον ολοένα και περισσότερο έναντι των συμβατικών.

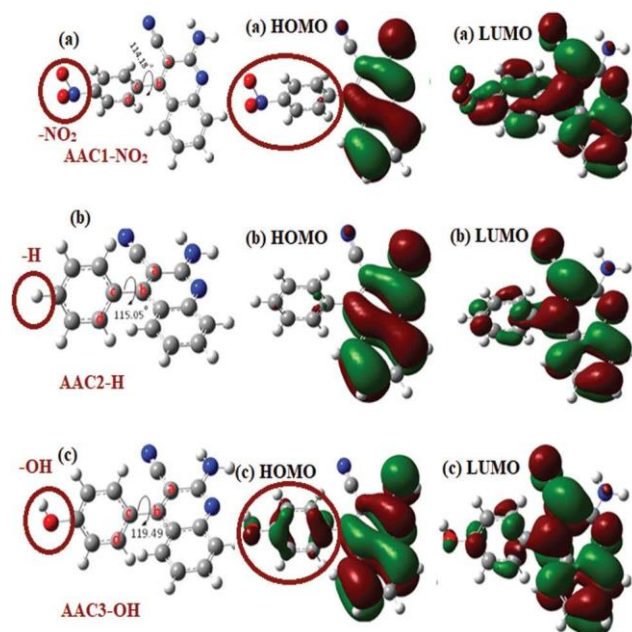
(Halambek, 2013)

3.2 Ιστορική αναδρομή

Το κόστος που σχετίζεται με την επισκευή των κατασκευών εξαιτίας της διάβρωσης αντιπροσωπεύει μέρος του ακαθάριστου εγχώριου προϊόντος των ανεπτυγμένων χωρών στον κόσμο. Τα χρήματα που δαπανώνται μερικές φορές μπορεί να είναι αντίστοιχα με αυτά που ξοδεύονται, για παράδειγμα, για την δημόσια εκπαίδευση ή την υγειονομική περίθαλψη των πολιτών. Λόγω αυτού, η διάβρωση και τα φαινόμενα που σχετίζονται με αυτήν είχαν πάντα εξαιρετικό ενδιαφέρον για την επιστημονική κοινότητα. Περιορίζοντας τις δαπάνες αυτές πέραν της εξοικονόμησης πόρων, επιτυγχάνεται και η βελτίωση της ποιότητας ζωής των ανθρώπων, καθώς τα χρήματα που εξοικονομούνται μπορούν να αξιοποιηθούν για την ανάπτυξη νέων τεχνολογιών, την αύξηση της ποιότητας των παρεχόμενων υπηρεσιών και την μείωση της τιμής τους.

Ήδη από το παρελθόν οι συμβατικοί αναστολείς της διάβρωσης είχαν ευρεία εφαρμογή με σκοπό τον περιορισμό της διάβρωσης των μετάλλων σε διαφορετικούς τομείς, που εκτείνονται από τους βιομηχανικούς τομείς έως τα δομικά υλικά και την επιφανειακή προστασία μνημείων πολιτιστικής κληρονομιάς. Μερικοί από τους συμβατικούς αναστολείς είναι ενώσεις με χρώμιο, φωσφόρο, αρσενικό και νιτρώδη. Αυτές οι ουσίες έχουν εγκαταλειφθεί σε μεγάλο βαθμό σήμερα, λόγω των προβλημάτων τοξικότητας που προκαλούν, εκτός από τις περιπτώσεις όπου η διάβρωση μπορεί να θέσει σοβαρά ζητήματα ανθρώπινης ασφάλειας. (Oguzie, 2007), (Monticelli, 2018), (Olakolegan, 2020)

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί σύγχρονα μοντέλα (όπως η χρήση κβαντομηχανικών υπολογιστικών μεθόδων) για την πρόβλεψη της αποτελεσματικότητας της αναστολής της διάβρωσης (Εικ.3.1). Ωστόσο προς το παρόν, οι εμπειρικές δοκιμές εξακολουθούν να είναι οι πιο αξιόπιστες μέθοδοι στην έρευνα αποτελεσματικότητας αναστολής της διάβρωσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι μηχανισμοί αναστολής αυτών των ενώσεων σε μεταλλικές επιφάνειες συχνά δεν είναι πλήρως γνωστοί και άρα δεν μπορούν να προσδιοριστούν με ακρίβεια μόνο μέσω μοντέλων προσομοίωσης αλλά με συνδυασμό των παραπάνω μεθόδων. (Ebenso, 2021)



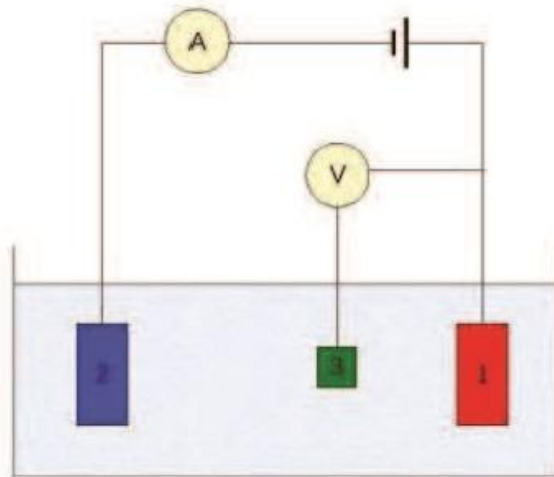
Εικ. 3.1: Αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών (HOMO και LUMO) των αναστολέων (α) AAC-1-NO₂, (β) AAC-2-H και (γ) AAC-3-OH. (Ebenso, 2021)

3.3 Γενική μεθοδολογία

Η γενική μεθοδολογία που ακολουθείται σε τέτοιου είδους έρευνες είναι αρχικά η χημική ανάλυση του κράματος και η προετοιμασία των δοκιμίων. Τα δοκίμια πρέπει να έχουν συγκεκριμένες διαστάσεις και η επιφάνεια τους να είναι καθαρή. Ο καθαρισμός γίνεται συνήθως με απιονισμένο νερό και στην συνέχεια με αιθυλική αλκοόλη ή ακετόνη. Οι μετρήσεις γίνονται με την μέθοδο της απώλειας μάζας, κατά την οποία μετριέται η μάζα του δοκιμίου κατά την εξέλιξη του πειράματος, υπολογίζεται ο ρυθμός της διάβρωσης και στην συνέχεια υπολογίζεται η αποτελεσματικότητα του αναστολέα. Υπάρχουν τυποποιημένες διαδικασίες που ακολουθούνται (*ASTM standards*). Στην συνέχεια με κατάλληλο λογισμικό γίνεται καταγραφή και επεξεργασία των αποτελεσμάτων. Επιπλέον, εφαρμόζονται οι ηλεκτροχημικές μέθοδοι οι οποίες βασίζονται στην ηλεκτροχημική φύση του μηχανισμού της διάβρωσης και χρησιμοποιούνται για τη διερεύνηση του μηχανισμού της με τη βοήθεια των ηλεκτρικών χαρακτηριστικών (όπως δυναμικό, ένταση του ρεύματος) της διεπιφάνειας του μετάλλου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Σε πειραματικό επίπεδο λαμβάνεται η συνάρτηση $i=f(E)$, όπου i =πυκνότητα του ρεύματος και E =δυναμικό του εξεταζόμενου δοκιμίου σχετικά με το ηλεκτρόδιο αναφοράς. Η διαδικασία αυτή διεξάγεται με την πόλωση του δοκιμίου, δηλαδή με την επιβολή ενός ελεγχόμενου δυναμικού μεταξύ του δοκιμίου και του βοηθητικού ηλεκτροδίου. Κατασκευάζονται καμπύλες πόλωσης μέσω ποτενσιοδυναμικών

(επιβάλλεται διαρκώς μεταβαλλόμενο δυναμικό και μετρείται η πυκνότητα του ρεύματος), γαλβανοδυναμικών, ποτενσιοστατικών και γαλβανοστατικών μεθόδων, για τις οποίες ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή. (Εικ.3.2) (Χριστοδουλάτος, 2021):

- Γαλβανοστατικές: οι οποίες περιλαμβάνουν την απλή γαλβανοστατική μέθοδο και τη μέθοδο έκλυσης υδρογόνου, όπου επιβάλλεται σταθερή πυκνότητα ρεύματος.
- Ποτενσιοστατικές: κατά τις οποίες επιβάλλεται σταθερό δυναμικό.
- Ποτενσιοδυναμικές: στις οποίες επιβάλλεται μεταβαλλόμενο δυναμικό συναρτήσει του χρόνου με καθορισμένη ταχύτητα, π.χ. 1mV/sec.
- Γαλβανοδυναμικές: στις οποίες επιβάλλεται μεταβαλλόμενη ένταση ρεύματος συναρτήσει του χρόνου με καθορισμένη ταχύτητα (Χριστοδουλάτος, 2021).



Εικ.3.2: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης ηλεκτροχημικού κελιού με τη χρήση τριών ηλεκτροδίων. (1): Ηλεκτρόδιο εργασίας, (2):Βοηθητικό ηλεκτρόδιο, (3): Ηλεκτρόδιο αναφοράς. (Χριστοδουλάτος, 2021)

Οι μέθοδοι που αναφέρθηκαν προηγουμένως διαθέτουν τα παρακάτω πλεονεκτήματα:

1. Επιτρέπουν τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης με γρήγορο και όχι καταστρεπτικό τρόπο. Μόνο μια μικρή επιφάνεια του δοκιμίου υποβάλλεται στη δοκιμασία.
2. Σε ιδανικές συνθήκες εφαρμογής, μπορούν να μετρήσουν με μεγάλη ακρίβεια, πολύ χαμηλές ταχύτητες διάβρωσης που δύσκολα προσδιορίζονται με τις καθιερωμένες τεχνικές μέτρησης της απώλειας βάρους ή με χημικές αναλυτικές τεχνικές.
3. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της ταχύτητας διάβρωσης κατασκευών που δεν μπορούν να μελετηθούν με πειράματα απώλειας βάρους.
4. Επιτρέπουν τη μελέτη και διερεύνηση του μηχανισμού δράσης της διάβρωσης.

Ωστόσο, βασικό μειονέκτημα αυτών των μεθόδων μπορεί να θεωρηθεί, ότι οι μετρήσεις κρατούν λίγο σχετικά με τον χρόνο και έτσι δεν λαμβάνουν υπόψη τις πιθανές μεταβολές που συμβαίνουν σε σχετικά μακρά χρονικά διαστήματα, όπως είναι ο σχηματισμός παθητικών στρωμάτων. Επίσης, ένα άλλο μειονέκτημα που παρουσιάζουν είναι σε μερικές περιπτώσεις η δύσκολη ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Μπίκλη, 2013).

Τέλος, σε συνδυασμό με τις παραπάνω μεθόδους, η μορφολογία της επιφάνειας των δοκιμίων ελέγχεται με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM) (Hajar, 2016).

3.4 Οργανικές ουσίες φυτικής προέλευσης που δρουν ως αναστολείς της διάβρωσης

Ακολουθούν παραδείγματα ουσιών που παράγονται από φυτά και έχουν μελετηθεί ως αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου, φιλικό προς το περιβάλλον.

Εκχύλισμα ριζών του φυτού *Terminalia Glaucescens Planch*

Το φυτό *Terminalia Glaucescens Planch* (Εικ.3.3) ανήκει στο γένος *Terminalia*, του οποίου τα εκχυλίσματα ριζών μελετήθηκαν ως αναστολείς της διάβρωσης κράματος αλουμινίου 6063.



Εικ. 3.3: Φωτογραφία του φυτού *Terminalia Glaucescens Planch*. (Adjima, 2007)

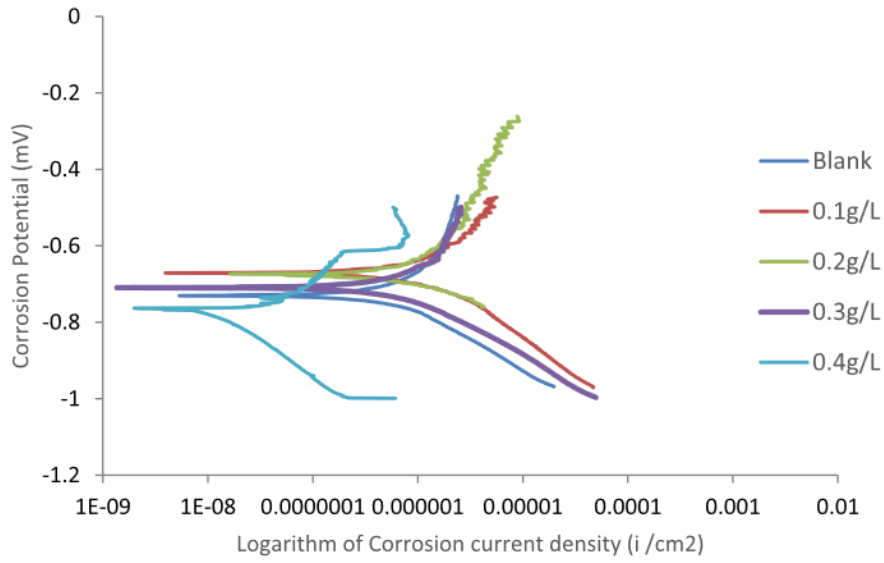
Η δράση των εκχυλισμάτων των ριζών του φυτού μελετήθηκε τόσο σε όξινο περιβάλλον, όσο και σε περιβάλλον που προσομοιάζει στο θαλάσσιο. Η χημική σύνθεση του κράματος αλουμινίου, που μελετήθηκε στην εργασία ήταν η εξής (Πίνακας 3.1):

Πίνακας 3.1: Η χημική σύσταση (%) του κράματος 6063. (Olakolegan, 2020)

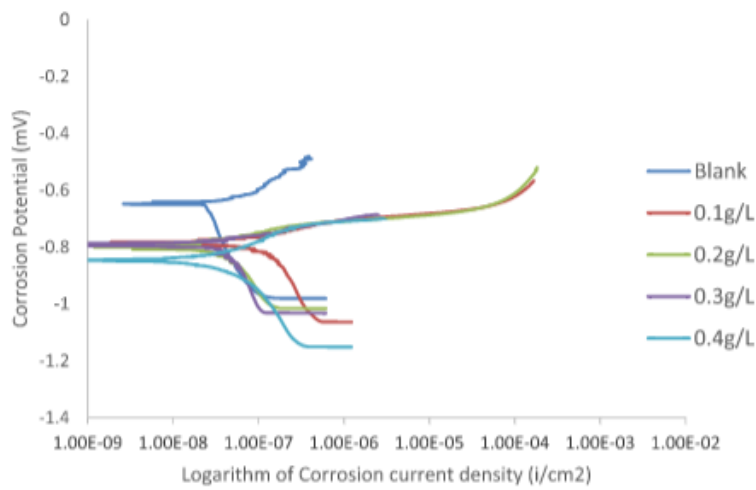
Al	Κύριο συστατικό
Si	0.43
Fe	0.20
Cu	0.001
Mg	0.48
Mn	0.016
Ti	0.015
Zn	0.008
Cr	0.003
Pb	0.001

Στην εργασία αυτή αφού καθορίστηκαν με την βοήθεια τυποποιημένης μεθόδου τα ενεργά συστατικά του εκχυλίσματος, τα οποία είναι υπεύθυνα για την δράση τους ως αναστολέων της διάβρωσης, έγινε μελέτη της επίδρασης τους στη διάβρωση του αλουμινίου με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων (όπως της σύνθετης αντίστασης) και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Κατά την διαδικασία ακολουθήθηκε το κοινώς αποδεκτό πρότυπο ASTM G59-97 (2014) (Εικ. 3.6, 3.7, 3.8).

Η συμπεριφορά του αλουμινίου στη διάβρωση μελετήθηκε σε όξινο διάλυμα (συγκέντρωσης 0.3M H₂SO₄) και σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (3.5 wt% NaCl) σε θερμοκρασία 25°C χωρίς και με την παρουσία αναστολέα σε διάφορες συγκεντρώσεις. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι καμπύλες πόλωσης σε όξινο διάλυμα και διάλυμα άλατος, καθώς και τα αποτελέσματα της μέτρησης της σύνθετης αντίστασης του κράματος αλουμινίου (6063) σε διαφορετικής σύστασης διαλύματα (Εικ.3.4, 3.5). (Olakolegan, 2020)

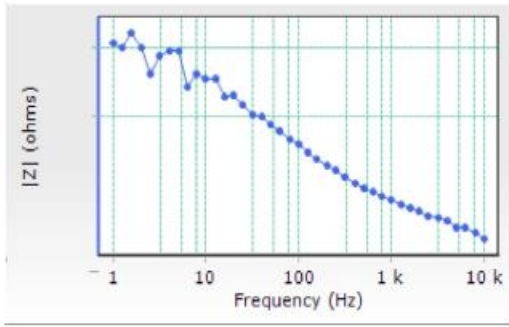


(I)

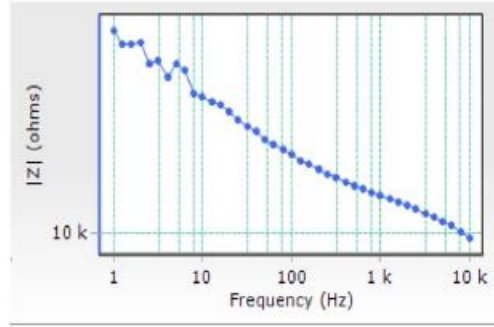


(II)

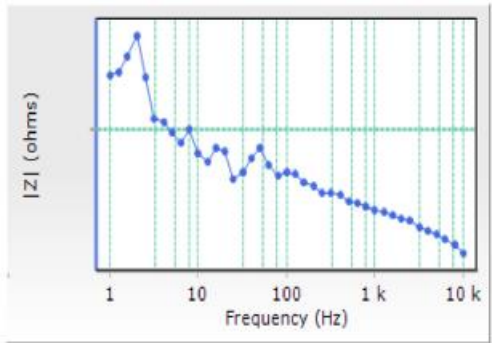
Εικ. 3.4: Καμπύλες πόλωσης κράματος αλουμινίου σε διάλυμα οξέος (I) και άλατος (II) (α) χωρίς αναστολέα (β) 0.1 g/L (γ) 0.2 g/L (δ) 0.3 g/L (ε) 0.4 g/L του αναστολέα. (Olakolegan, 2020).



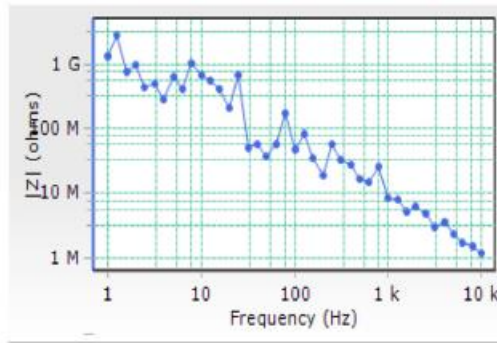
(a)



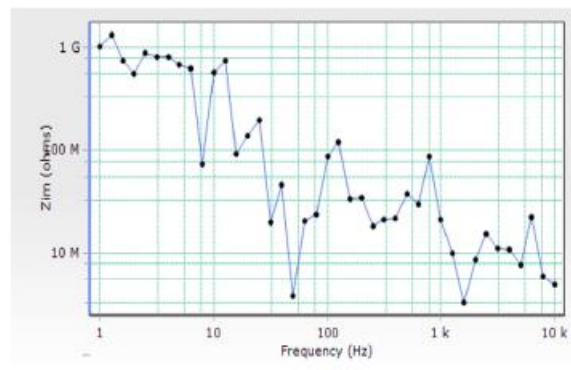
(b)



(c)

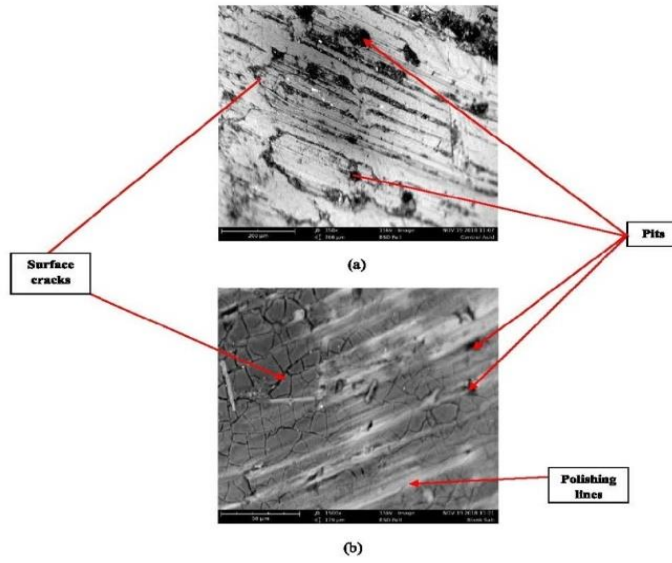


(d)

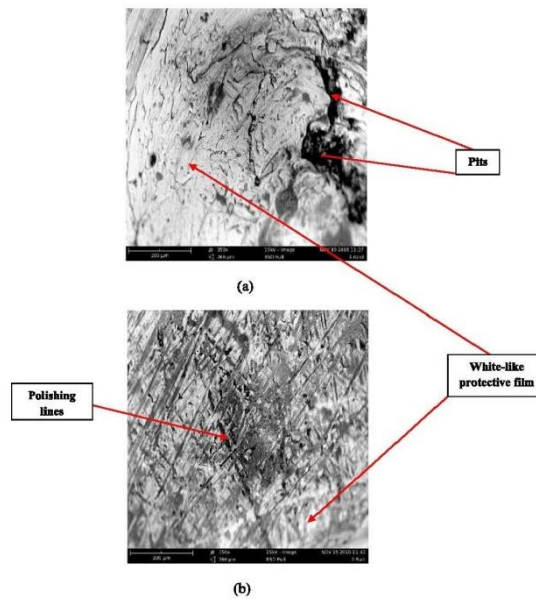


(e)

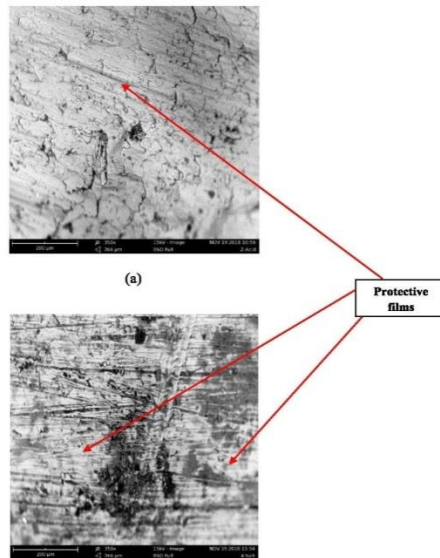
Εικ. 3.5: Διαγράμματα της σύνθετης αντίστασης κράματος αλουμινίου σε διάλυμα άλατος (α) χωρίς αναστολέα (β) 0.1 g/L (γ) 0.2 g/L (δ) 0.3 g/L (ε) 0.4 g/L του αναστολέα. (Olakolegan, 2020).



Εικ. 3.6: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δοκιμίων κράματος αλουμινίου, που εκτέθηκαν σε διαβρωτικό περιβάλλον (α) 0,3 M H₂SO₄ και (β) 3,5% NaCl αντίστοιχα. (Oiakolegan, 2020)



Εικ. 3.7: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δοκιμίων κράματος αλουμινίου, που εκτέθηκαν σε διαβρωτικό περιβάλλον (α) 0,3 M H₂SO₄ και (β) 3,5% NaCl αντίστοιχα, που περιέχουν 0,2g/L εκχυλίσματος αναστολέα. (Oiakolegan, 2020)



Εικ. 3.8: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δοκιμίων κράματος αλουμινίου, που εκτέθηκαν σε διαβρωτικό περιβάλλον (α) 0,3 M H₂SO₄ και (β) 3,5% NaCl αντίστοιχα, που περιέχουν 0,4g/L εκχυλίσματος αναστολέα (Olakolegan, 2020)

Από τη μελέτη συμπεραίνεται ότι τα ενεργά συστατικά του εκχυλίσματος ήταν ταννίνες (*tannins*) και φλαβονοειδή (*flavonoids*), τα οποία περιέχουν μοριακές δομές που ευνοούν την προσρόφηση επάνω στην μεταλλική επιφάνεια και επομένως ενισχύουν την ικανότητα του εκχυλίσματος να δρα ως αναστολέας της διάβρωσης.

Από την πειραματική διαδικασία φάνηκε ότι στο όξινο διάλυμα η απόδοση του αναστολέα έφτανε μέχρι και το 98.6% και ο ρυθμός διάβρωσης μειωνόταν καθώς η συγκέντρωση του αναστολέα αυξανόταν. Στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου η απόδοση του αναστολέα αυξανόταν επίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης του. Η μέγιστη αποτελεσματικότητα του αναστολέα υπολογίστηκε στο 91.5% ενώ η χαμηλότερη που παρατηρήθηκε ήταν 87.2%. Όταν η συγκέντρωση του αναστολέα αυξανόταν, τότε αυξανόταν και το πάχος του προστατευτικού υμένα στην εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου. Η διάβρωση που έλαβε χώρα στο όξινο διάλυμα ήταν πιο έντονη σε σχέση με την διάβρωση που παρατηρήθηκε στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου.

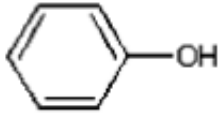
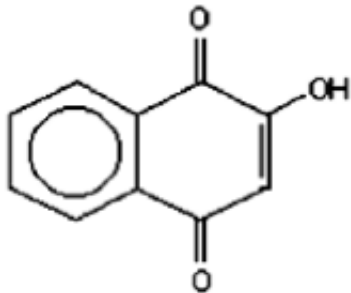
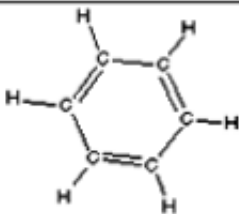
Από την έρευνα συμπεραίνεται ότι το εκχύλισμα *Terminalia Glaucescens Planch* μπορεί να δράσει ως αναστολέας χαμηλού κόστους, φιλικός προς το περιβάλλον και με υψηλή αποτελεσματικότητα. (Olakolegan,2020)

Εκχύλισμα φύλλων του φυτού Henna (*Lawsonia inermis*)

Το φυτό *Lawsonia inermis* ή αλλιώς χένα (Εικ.3.9) είναι ένα είδος ανθοφόρου φυτού του γένους *Lawsonia*, του οποίου τα εκχυλίσματα εξετάστηκαν ως αναστολείς της διάβρωσης κράματος αλουμινίου 5083. Στο παρακάτω σχήμα (Εικ. 3.10) παρουσιάζονται τα κύρια συστατικά της ουσίας *Lawsonia inermis*.



Εικ. 3.9: Φυτό *Lawsonia inermis* (Sampath, 2011)

Main Functional Group	Major Component
 Phenol O-H	 Structural : Lawsone Molecular Formula : C ₁₀ H ₆ O ₃
 Aromatic Rings C=C	
Carboxylic Acid C=O	

Εικ.3.10: Κύρια συστατικά της ουσίας *Lawsonia inermis*. (Hajar, 2016)

Η μελέτη της δράσης της χένας έγινε σε τεχνητό περιβάλλον που προσομοιάζει στο θαλάσσιο, καθώς και σε φυσικό θαλασινό νερό, για το οποίο μελετήθηκαν συγκεκριμένες παράμετροι σύμφωνα με τον Πίνακα 3.2:

Πίνακας 3.2: Πίνακας αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης του θαλασσινού νερού. (Hajar, 2016)

Παράμετρος	Τιμή
pH	7.49
Θερμοκρασία [°C]	29.46
Αγωγιμότητα [mS/cm]	52.56
Αλατότητα [ppt]	31.58
Διαλυμένο οξυγόνο [mg/L]	7.086
Θολότητα [NTU]	0.05

Η χημική σύσταση (wt %) του κράματος αλουμινίου που μελετήθηκε ήταν (Πίνακας 3.3):

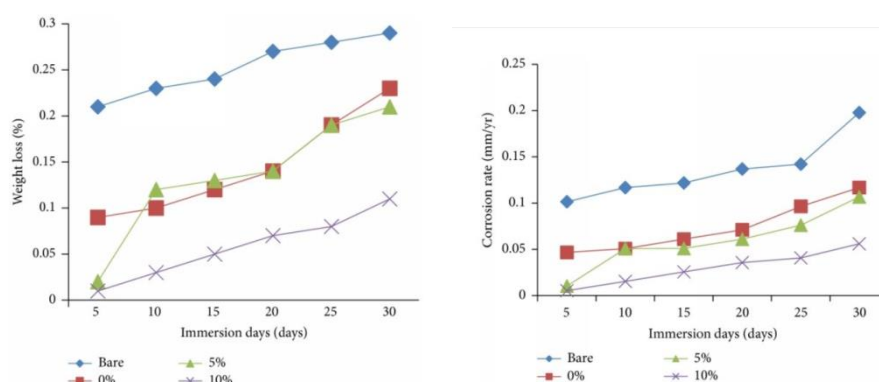
Πίνακας 3.3: Η χημική σύσταση (%) του κράματος 5083 (Hajar, 2016)

Al	Κύριο συστατικό
Si	0.4
Fe	0.4
Cu	0.1
Mg	4.5
Mn	0.7
Ti	0.15
Zn	0.25
Cr	0.15

Για τις ανάγκες της μελέτης χρησιμοποιήθηκε εκχύλισμα από τα φύλλα του φυτού, τα οποία αρχικά μετατράπηκαν σε σκόνη. Η σκόνη αυτή αναμείχθηκε με αιθανόλη και στην συνέχεια ελήφθη το εκχύλισμα. Αφού καθορίστηκαν με τη βοήθεια τυποποιημένης μεθόδου τα ενεργά συστατικά του

εκχυλίσματος, τα οποία είναι υπεύθυνα για την ικανότητα του να δρα ως αναστολέας της διάβρωσης, έγινε η μελέτη της διάβρωσης με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Το κυριότερο ενεργό συστατικό του φυτού φάνηκε ότι είναι το οξύ lawsonic.

Πιο συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε ότι η παρουσία των καρβονυλίων και καρβοξυλίων βελτιώνουν την ικανότητα προσρόφησης των μορίων του εκχυλίσματος στην επιφάνεια του κράματος που μελετήθηκε (AA 5083). Η μελέτη έδειξε ότι ο αναστολέας δεν μεταβάλλει τον μηχανισμό της διάβρωσης, αλλά απλώς την αναστέλλει. Το προστατευτικό στρώμα οξειδίου στην επιφάνεια του κράματος και η προσρόφηση του αναστολέα στην διεπιφάνεια μετάλλου/οξειδίου οδήγησε στον σχηματισμό ενός συμπλόκου στην επιφάνεια του δοκιμίου. Τα μόρια του αναστολέα αντικατέστησαν τα μόρια του νερού εμποδίζοντας έτσι την απευθείας επαφή του μετάλλου με το διαβρωτικό περιβάλλον και περιορίζοντας την εξέλιξη της διάβρωσης (Εικ.3.11). Αυτό σημαίνει πως λόγω του αναστολέα μειώθηκε το εμβαδό της ελεύθερης επιφάνειας του μετάλλου, και αυξήθηκε η πυκνότητα του προστατευτικού στρώματος.



Εικ.3.11: Αποτελέσματα από τις μετρήσεις απώλειας μάζας των δοκιμίων σε διαφορετικούς χρόνους. (Hajar, 2016)

Η αποτελεσματικότητα του αναστολέα εκτιμήθηκε μεταξύ 79 και 81%, ανάλογα με τη συγκέντρωση του αναστολέα στο διάλυμα. Αξίζει να σημειωθεί ότι χωρίς τη χρήση του αναστολέα ο ρυθμός της διάβρωσης θα ήταν πολύ μεγαλύτερος λόγω των ιόντων του διαλύματος που θα έρχονταν σε επαφή με το μέταλλο. Στην περίπτωση που δεν έγινε χρήση του αναστολέα παρατηρήθηκαν εκτεταμένες ρωγμές και οπές λόγω διάβρωσης στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι το εκχύλισμα του φυτού Henna είναι ένας αποτελεσματικός αναστολέας της διάβρωσης, ο οποίος επιπλέον δεν είναι τοξικός για το περιβάλλον. Συνεπώς

προτείνεται η χρήση του φυτού για τον περιορισμό της διάβρωσης του αλουμινίου σε θαλάσσιο περιβάλλον. (Hajar, 2016), (Zulkifli, 2017)

Εκχύλισμα φύλλων δάφνης (Laurus Nobilis Leaf Extract)

Το φυτό της δάφνης (*Laurus nobilis*) κατατάσσεται στο γένος Lauraceae, όπως και πολλά άλλα αρωματικά ή φαρμακευτικά φυτά (Εικ.3.12) (Γεωργίου, 2021).



Εικ. 3.12: Φύλλα Δάφνης. (Γεωργίου, 2021)

Το εκχύλισμα των φύλλων του φυτού εξετάστηκε ως αναστολέας της διάβρωσης σε καθαρό αλουμίνιο και σε κράμα αλουμινίου 5754. Η χημική σύνθεση (wt %) του κράματος αλουμινίου ήταν σύμφωνα με τον Πίνακα 3.4 και του καθαρού αλουμινίου στον Πίνακα 3.5:

Πίνακας 3.4: Η χημική σύσταση (%) του κράματος 5754. (Halambek, 2013)

Al	Κύριο συστατικό
Si	0.40
Fe	0.40
Cu	0.10
Mg	3.10
Mn	0.50
Ti	0.15
Zn	0.20
Cr	0.30

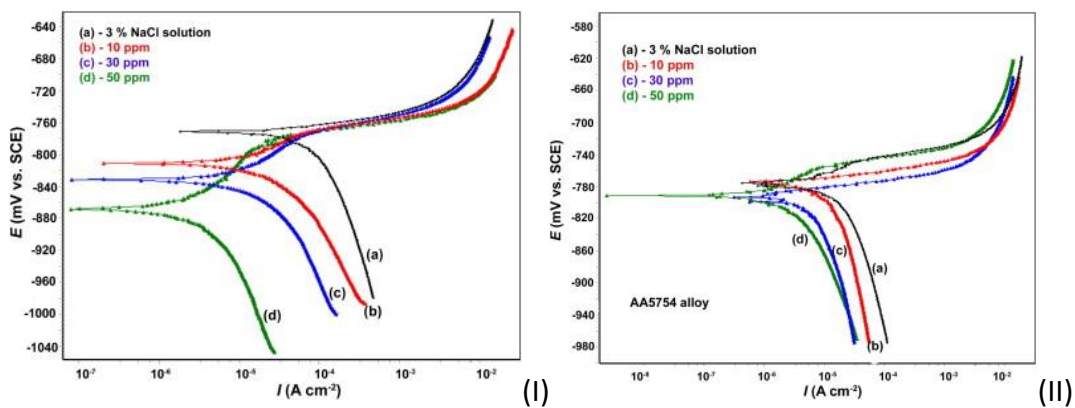
Πίνακας 3.5: Η χημική σύσταση (%) του καθαρού αλουμινίου. (Halambek, 2013)

Al	Κύριο συστατικό
Si	0.06
Fe	0.08
Cu	0.0001
Mg	-
Mn	-
Ti	-
Zn	-
Cr	-

Αρχικά με την βοήθεια τυποποιημένης μεθόδου καθορίστηκαν τα ενεργά συστατικά του εκχυλίσματος (*methyl eugenol*, *α -terpinyl acetate*, *linalool*, *sabinene*), τα οποία είναι υπεύθυνα για την δραστηκότητά του. Στη συνέχεια, μελέτη έγινε σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (3%NaCl) και

για διάφορες συγκεντρώσεις του αναστολέα (10 ppm - 50 ppm) και συγκεκριμένα με χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Κατά την διαδικασία ακολουθήθηκαν τα πρότυπα ASTM G-31 και ASTM G-1-81 για τον χαρακτηρισμό των υλικών.

Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός της διάβρωσης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ελαίου του φυτού. Η βέλτιστη συγκέντρωση του αναστολέα βρέθηκε ίση με 50 ppm στο διάλυμα διάβρωσης και το μέγιστο ποσοστό της απόδοσής του να φθάνει το 82.4% για το κράμα αλουμινίου 5754, ενώ για το καθαρό αλουμίνιο το 91.3%. Αξίζει να σημειωθεί ότι από την κρίσιμη τιμή της συγκέντρωσης του αναστολέα (50 ppm) και άνω δεν παρατηρήθηκε μεγάλη διαφοροποίηση στο ποσοστό της αποτελεσματικότητας του, ενώ σε συγκέντρωση μικρότερη των 50 ppm ο αναστολέας δεν έδειξε να προστατεύει επαρκώς το κράμα αλουμινίου (Εικ.3.13). Επιπλέον από την μελέτη επιβεβαιώθηκε ότι το κράμα της κατηγορίας 5xxx ήταν ανθεκτικότερο στην διάβρωση, όπως ήταν και αναμενόμενο, όμως ο αναστολέας προστατεύει αποτελεσματικότερα το καθαρό αλουμίνιο σε σύγκριση με το κράμα για δεδομένη συγκέντρωση. Κατά τη μελέτη του μηχανισμού δράσης του αναστολέα φάνηκε ότι με την παρουσία του παρεμποδίζει την καθοδική αντίδραση. Ο κυριότερος τύπος διάβρωσης που παρατηρήθηκε ήταν η διάβρωση οπών.



Εικ.3.13: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης καθαρού αλουμινίου (I) και του κράματος αλουμινίου (II) σε 3% NaCl με παρουσία και απουσία εκχυλίσματος αναστολέα. (Halambek, 2013)

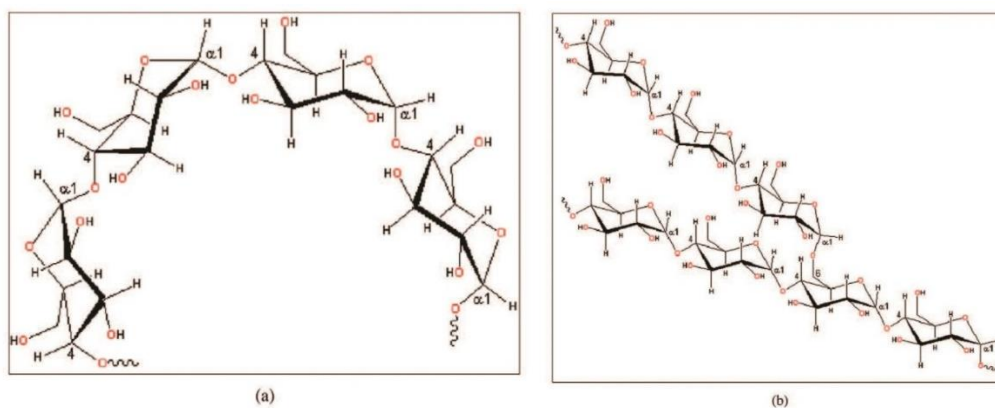
Χωρίς την προσθήκη του αναστολέα η βλάβη ήταν μεγαλύτερη, καθώς στις περιοχές της επιφάνειας, όπου υπήρχαν προσμεμίξεις, δημιουργήθηκαν γαλβανικά κελιά. Σε κάθε περίπτωση ο πιο σημαντικός παράγοντας εντός του διαβρωτικού περιβάλλοντος που μελετήθηκε ήταν η αναλογία της συγκέντρωσης των ιόντων χλωρίου σε σχέση με την συγκέντρωση των μορίων του αναστολέα (Szklańska, 1999).

Και εδώ τα ενεργά συστατικά του αναστολέα ανταγωνίζονται τα ιόντα χλωρίου μέσω της προσρόφησης τους στην επιφάνεια του μετάλλου.

Από τη μελέτη συμπεραίνεται ότι, η αναστολή της διάβρωσης έχει άμεση σχέση με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα, όπως παρατηρείται και με άλλους πράσινους αναστολείς. Επίσης φάνηκε ότι ο αναστολέας ακόμα και σε μικρή συγκέντρωση παρεμποδίζει την διάβρωση, όχι όμως απαραίτητως και αποτελεσματικά. (Halambek, 2013)

Άμυλο Tapioca

Το άμυλο *Tapioca* (Εικ.3.14)εξάγεται από την ρίζα του φυτού της *Manihot esculenta*. Αποτελείται από αμυλόση και αμυλοπηκτίνη, ουσίες που ανήκουν στην οικογένεια των πολυσακχαριτών και είναι πολυμερή της γλυκόζης. Ως αναστολέας διάβρωσης θεωρείται οικονομικός, ασφαλής, μη τοξικός, εύκολα διαθέσιμος και έχει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό.



Εικ. 3.14: Η μοριακή δομή του αμύλου εικόνα α) αμυλόζη και β) αμυλοπηκτίνη. (Halambek, 2013)

Η χημική σύνθεση (wt %) του κράματος που μελετήθηκε στην εργασία παρουσιάζεται στον Πίνακα 3.6:

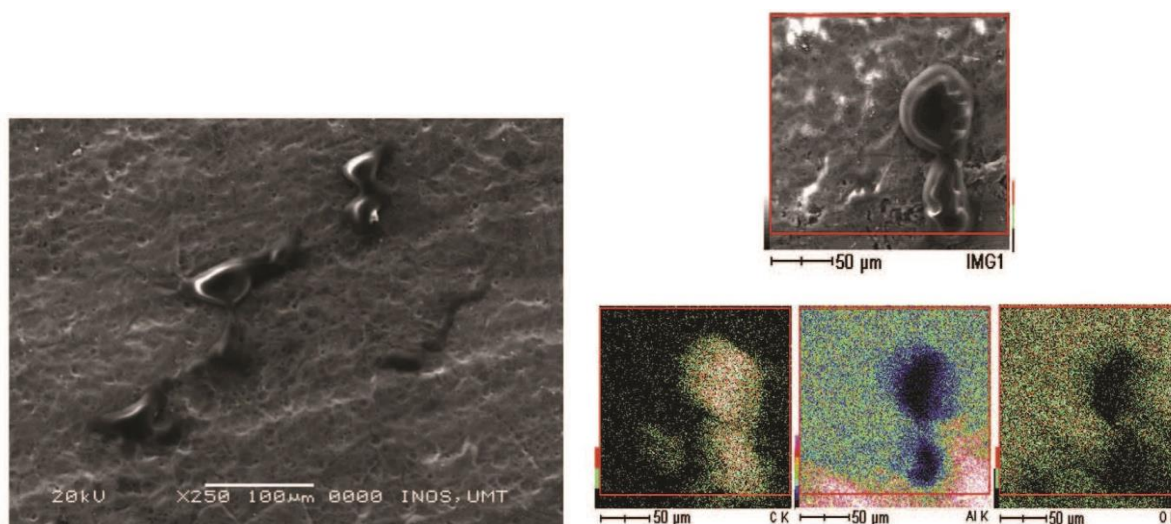
Πίνακας 3.6: Η χημική σύνθεση (%) του κράματος 6061.(Rosliza, 2010)

Al	Κύριο συστατικό
Si	0.40
Fe	0.70
Cu	0.15
Mg	0.8
Mn	0.15
Ti	0.15
Zn	0.25
Cr	0.04

Στην εργασία αυτή μελετήθηκε η δράση του αμύλου ως προς την ικανότητα του να αναστέλλει τη διάβρωση του κράματος AA6061 με τη χρήση ηλεκτροχημικών μεθόδων. Το διαβρωτικό μέσο που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία ήταν το θαλασσινό νερό με και χωρίς προσθήκη αναστολέα και ο αναστολέας μελετήθηκε σε ένα εύρος τιμών από 200-1000 ppm σε θερμοκρασία 25°C. Η επιφάνεια των δοκιμίων εξετάστηκε επίσης με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και για την αξιολόγηση της δράσης του αναστολέα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της απώλειας μάζας του υλικού. (Rosliza, 2010)

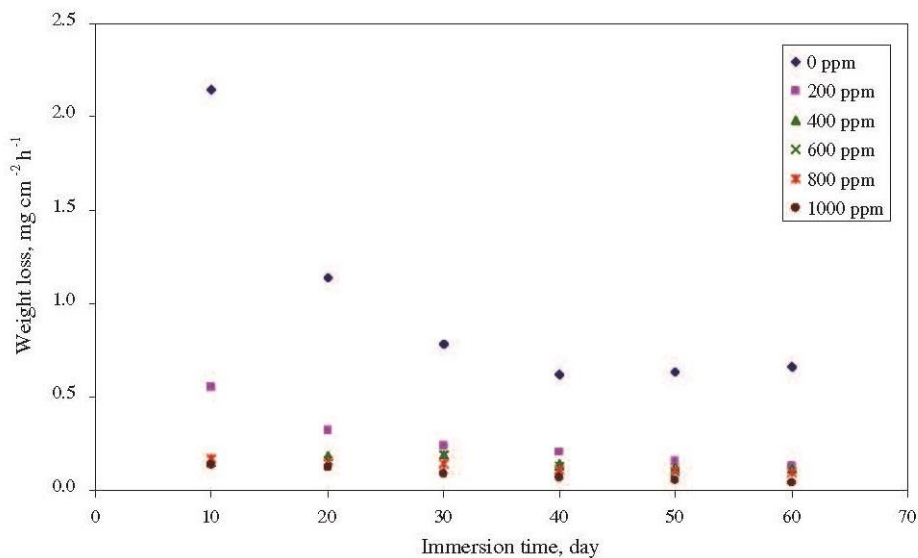


Εικ.3.15: Εικόνα της επιφάνειας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δοκιμίου που μελετήθηκε σε διαβρωτικό μέσο παρουσία αναστολέα σε συγκέντρωση 600 ppm. (Rosliza, 2010)



Εικ.3.16: Εικόνες της επιφάνειας από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δοκιμίου που μελετήθηκε σε διαβρωτικό μέσο παρουσία αναστολέα σε συγκέντρωση 1000ppm. (Rosliza, 2010)

Οι παραπάνω εικόνες παρουσιάζουν την επιφάνεια του δείγματος ύστερα από 60 ημέρες βύθισης του σε θαλασσινό νερό με την παρουσία του αναστολέα άμυλου *Tariorca* (Εικόνες 3.15,3.16). Στις εικόνες παρατηρείται η παρουσία ατόμων άνθρακα (λόγω των ατόμων άνθρακα του άμυλου *Tariorca*) που κάλυψαν την επιφάνεια του δείγματος. Τα πειράματα έδειξαν ότι η προσβολή της παθητικής μεμβράνης μειώθηκε στο 14% του κράματος, που είναι βυθισμένο σε θαλασσινό νερό με την παρουσία αναστολέα του άμυλου *Tariorca* σε συγκέντρωση 1000 ppm. Γενικά, η αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα προκαλεί μείωση της απώλειας μάζας του υλικού ενώ ταυτόχρονα το ποσοστό της προσρόφησης του αναστολέα στην επιφάνεια του υλικού αυξήθηκε. Ο ρυθμός της αντίδρασης διάβρωσης τόσο στο διάλυμα με αναστολέα, όσο και στο διάλυμα χωρίς προσθήκη αναστολέα ήταν αντιστρόφως ανάλογος του χρόνου έκθεσης του υλικού στο διαβρωτικό μέσο. Βρέθηκε ότι ο αναστολέας επιβραδύνει την ανοδική αντίδραση και εμποδίζει την καθοδική. Ο αναστολέας προσροφάται στην εξωτερική επιφάνεια και δρα ανταγωνιστικά με τα ιόντα χλωρίου. Το προστατευτικό φιλμ που δημιουργείται σε αυτή την περίπτωση, είναι ουσιαστικά αυτό που επιβραδύνει την διάβρωση, δημιουργώντας ένα στρώμα - φραγμό μεταξύ κράματος και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Η αποτελεσματικότητα του αναστολέα υπολογίστηκε μεταξύ 73.28% και 91.41%, για συγκεντρώσεις 200 ppm – 1000 ppm αντίστοιχα (Εικ.3.17). Η ικανότητα προσρόφησης του αναστολέα οφείλεται στα ενεργά του συστατικά και ειδικότερα στα άτομα αζώτου, οξυγόνου, φωσφόρου, θείου και στα μακρομόρια που σχηματίζουν.



Εικ.3.17: Διάγραμμα απώλειας βάρους συναρτήσει του χρόνου βύθισης του κράματος AA6061 σε θαλασσινό νερό που περιέχει διάφορες συγκεντρώσεις του άμυλου *Tapioca*. (Rosliza, 2010)

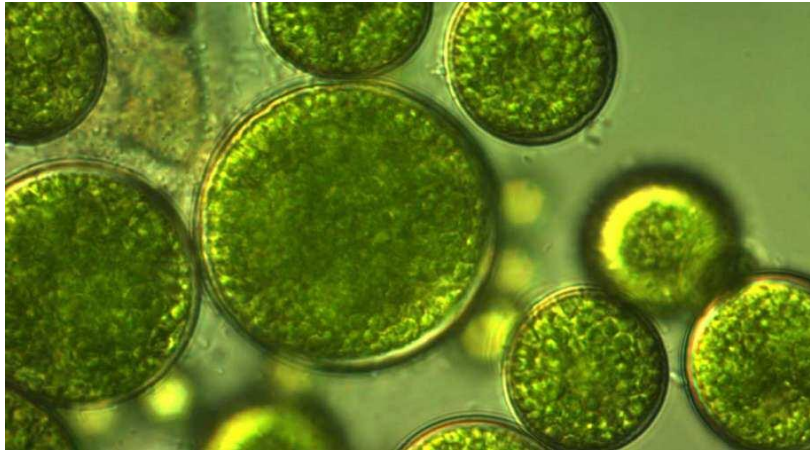
Τα βασικά συμπεράσματα της μελέτης ήταν ότι ο αναστολέας είναι μεικτού τύπου, έχει υψηλή αποτελεσματικότητα, προσροφάται στην επιφάνεια του υλικού και σχηματίζει ένα προστατευτικό στρώμα - φραγμό. Επίσης η αποτελεσματικότητά του είναι συγκρίσιμη με την αποτελεσματικότητά άλλων παρόμοιων αναστολέων και είναι ανάλογη της συγκέντρωσής του. (Rosliza, 2010)

Εκχύλισμα από θαλάσσια φύκη

Τα θαλάσσια φύκη (Marine microalgae) μελετήθηκαν ως αναστολέας της διάβρωσης για κράμα αλουμινίου AA5083 σε θαλασσινό νερό (Εικ. 3.18, 3.19).



Εικ.3.18: Θαλάσσια Φύκη. (Charles, 2016)



Εικ.3.19: Εκχύλισμα από θαλάσσια φύκη. (McNeil, 2013)

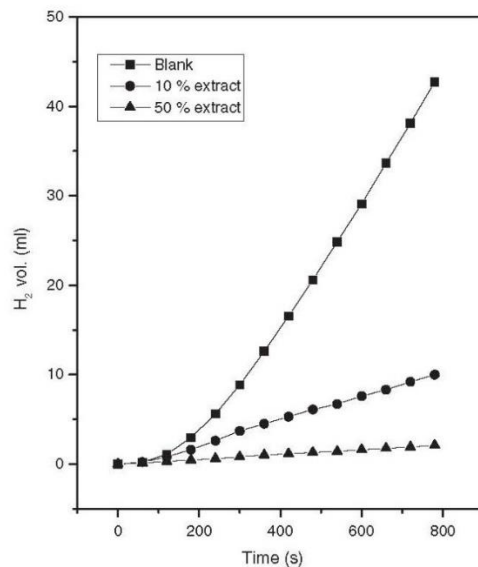
Τα φύκη εκχυλίστηκαν με την μέθοδο Rotvap (Rotary Evaporation) σε εκχύλισμα αιθανόλης διχλωρομεθανίου. Η μεθοδολογία της μελέτης ήταν παρόμοια με αυτήν της μελέτης του αμύλου Ταρίοσα, που αναφέρθηκε προηγουμένως. Η παρουσία του εκχυλίσματος φάνηκε να επιδρά στην ανοδική και την καθοδική αντίδραση. Όπως έχει παρατηρηθεί για την πλειονότητα αντίστοιχων αναστολέων, έτσι και σε αυτή την περίπτωση η αύξηση της συγκέντρωσης του συγκεκριμένου αναστολέα μειώνει τον ρυθμό της αντίδρασης της διάβρωσης, χωρίς να μεταβάλλεται ο μηχανισμός της διάβρωσης με την παρουσία του. Επιπλέον η ανασταλτική δράση του αποδίδεται στην δραστηριότητα των λυσοσωμάτων. Το εκχύλισμα της αιθανόλης βρέθηκε να επιτυγχάνει τον μικρότερο ρυθμό διάβρωσης (6.0596 mm/year), όταν χωρίς την χρήση αναστολέα ο ρυθμός αυτός είναι (11.118 mm/year).

Από την μελέτη συμπεραίνεται ότι ο αναστολέας είναι μεικτού τύπου, αλλά η δράση του εντοπίζεται κυρίως στην καθοδική αντίδραση. (Wan, 2012)

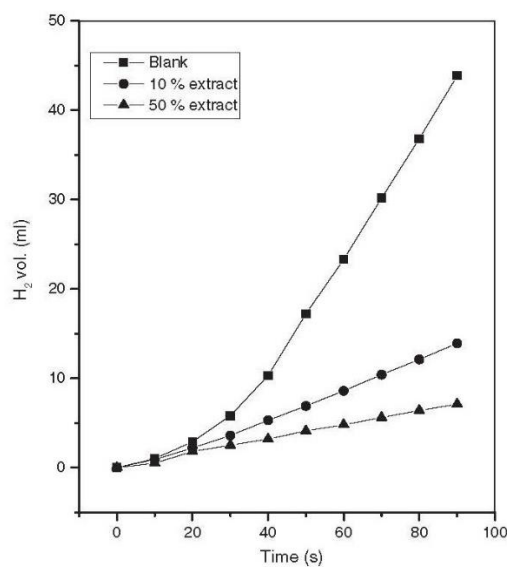
Εκχύλισμα του φυτού *Sansevieria trifasciata*

Το φυτό *Sansevieria trifasciata* είναι ένα είδος ανθοφόρου φυτού, που ανήκει στην οικογένεια *Asparagaceae*. Μελετήθηκε ως αναστολέας της διάβρωσης αλουμινίου καθαρότητας 98.8% (AA 1060) σε όξινο (2M HCl) και αλκαλικό διάλυμα (2M KOH). Η συγκέντρωση του αναστολέα κυμάνθηκε μεταξύ 10-50 v/v%, για θερμοκρασίες 30 και 60°C. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσδιορισμού του όγκου του εκλυόμενου υδρογόνου.

Και σε αυτήν την μελέτη παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός της διάβρωσης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας (Εικ.3.20 και 3.21).



Σχήμα 3.20: Καμπύλη μεταβολής του εκλυόμενου όγκου υδρογόνου κατά τη διάβρωση του αλουμινίου σε διάλυμα 2M KOH στους 30°C απουσία και παρουσία του εκχυλίσματος *Sansevieria trifasciata*. (Oguzie, 2007)



Σχήμα 3.21: Καμπύλη μεταβολής του εκλυόμενου όγκου υδρογόνου κατά τη διάβρωση του αλουμινίου σε διάλυμα 2M KOH στους 60°C απουσία και παρουσία του εκχυλίσματος *Sansevieria trifasciata*. (Oguzie, 2007)

Στις περιοχές που προσροφάται ο αναστολέας, παρεμποδίζεται η διάβρωση καθώς μειώνεται η ενεργή επιφάνεια του υλικού. Ουσίες όπως τα νιτρίτες, σαπωνίνες και φλαβονοειδή εντοπίστηκαν στο εκχύλισμα. Θεωρείται ότι τα ανιόντα βελτιώνουν την προσρόφηση των οργανικών κατιόντων σχηματίζοντας δεσμούς με την επιφάνεια του μετάλλου. Η αποτελεσματικότητα του αναστολέα κυμαίνεται από 87.3% για την χαμηλότερη συγκέντρωση (10 v/v%) έως 94.3% για την υψηλότερη συγκέντρωση (50 v/v%) στους 30°C. Αναλυτικότερα αποτελέσματα για την αποτελεσματικότητα του αναστολέα (%) φαίνονται παρακάτω στον Πίνακα 3.7.

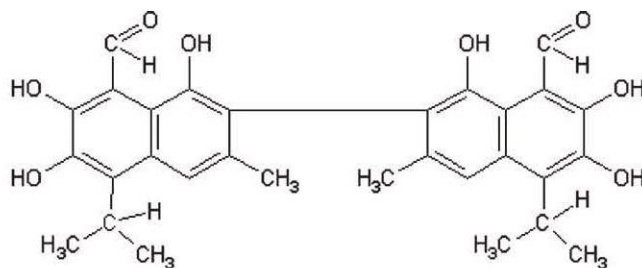
Πίνακας 3.7: Αποτελεσματικότητα της δράσης του αναστολέα κάτω από διαφορετικές συνθήκες. (Oguzie, 2007)

Συγκέντρωση αναστολέα (v/v%)	Διάλυμα 2M HCl 30 °C	Διάλυμα 2M HCl 60 °C	Διάλυμα 2M KOH 30°C	Διάλυμα 2M KOH 60 °C
10	87.3 %	53.9%	76.8%	71.2%
20	88.9%	56.7%	82.1%	76.8%
30	91.2%	62.5%	86.5%	82.6%
40	93.1%	68.9%	92.8%	88.9%
50	94.3%	73.6%	95.3%	92.1%

Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι ο αναστολέας είναι αποτελεσματικός και η ανασταλτική του ικανότητα οφείλεται στην χημική του σύσταση. Επίσης αποδείχτηκε ότι τα μόρια του αναστολέα προσροφώνται στην επιφάνεια του αλουμινίου με φυσική ρόφηση και έτσι το υλικό προστατεύεται από το διαβρωτικό μέσο. (Oguzie, 2007)

Εκχύλισμα του φυτού *Gossipium Hirsutum*

Το ορεινό ή μεξικάνικο βαμβάκι (*Gossipium Hirsutum*) μελετήθηκε ως πράσινος αναστολέας κατά της διάβρωσης του κράματος αλουμινίου 3xxx καθώς βρέθηκε ότι περιέχει πλήθος φυσικών οργανικών ενώσεων, οι οποίες είναι και βιοδιασπώμενες (Εικ. 3.22) (Abiola, 2009).



Εικ.3.22: Αναπαράσταση της μοριακής δομής *Gossipium hirsutum*). (Abiola, 2009)

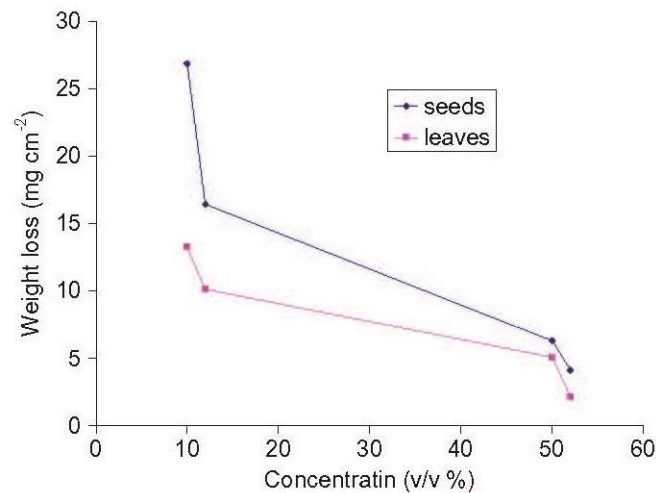
Μελετήθηκε το εκχύλισμα των φύλλων και των σπόρων του φυτού στους 30°C. Το διαβρωτικό μέσο ήταν αλκαλικό (2M NaOH) και η συγκέντρωση του εκχυλίσματος αναστολέα κυμάνθηκε μεταξύ (10-52% v/v). Τα πειράματα επαναλήφθηκαν τρεις φορές και τα αποτελέσματα προέκυψαν από τον μέσο όρο των μετρήσεων. Παρατηρήθηκε ότι η αποτελεσματικότητα της δράσης του αναστολέα αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του στο διάλυμα, με την μέγιστη να φτάνει το 97% στη συγκέντρωση 52% v/v. Αναλυτικά, η αποτελεσματικότητα (%) του αναστολέα καταγράφεται στον Πίνακα 3.8:

Πίνακας 3.8: Η αποτελεσματικότητα της αναστολής των εκχυλισμάτων των σπόρων και φύλλων *Gossipium*. (Abiola, 2009)

Συγκέντρωση [% v/v]	Εκχύλισμα σπόρων	Εκχύλισμα φύλλων
10	62.10	81.85
12	76.54	86.12
50	90.74	93.03
52	94.36	97.04

Βρέθηκε ότι ουσίες που περιέχονται στον αναστολέα, όπως οι ταννίνες και τα αμινοξέα λυσίνη, μεθειονίνη, αργινίνη, φαινυλαανίνη, θρεονίνη, τρυπτοφάνη, τυροσίνη και βαλίνη, πιθανώς ενισχύουν την ανασταλτική του ικανότητα. Ο αναστολέας προσροφάται στην επιφάνεια του αλουμινίου και έτσι μειώνει την ενεργή επιφάνεια που έρχεται σε άμεση επαφή με το διαβρωτικό μέσο.

Από τη μελέτη μάλιστα συμπεραίνεται ότι το εκχύλισμα των φύλλων του φυτού έχει πιο αποτελεσματική ανασταλτική δράση συγκριτικά με το εκχύλισμα των σπόρων. Η μέγιστη αποτελεσματικότητα επιτυγχάνεται στην μέγιστη συγκέντρωση που δοκιμάστηκε (52% v/v) (Εικ.3.23).



Εικ.3.23: Διάγραμμα συσχέτισης της απώλειας μάζας υλικού με την συγκέντρωση εκχυλίσματος για μελέτη διάβρωσης δοκιμίων κράματος Al κατά τη διάρκεια εμβάπτισης 2 ωρών σε 2M NaOH. (Abiola, 2009)

Η μελέτη απέδειξε ότι ο αναστολέας αποτελεί μια μη τοξική και βιοδιασπώμενη εναλλακτική πρόταση για την προστασία του αλουμινίου από την διάβρωση στο υδάτινο περιβάλλον. (Abiola, 2009)

Εκχύλισμα φλοιού *Areca nut*

Ο φλοιός του φυτού *Areca nut* (Εικ.3.24) χρησιμοποιείται σε σύνθετα υλικά ως ενισχυτικό υλικό. Περιέχει ορισμένα δραστικά συστατικά όπως λιγνίνη, ημικυτταρίνες, φουρφουραλδεΐδη, προπηκτίνη και πηκτίνη.



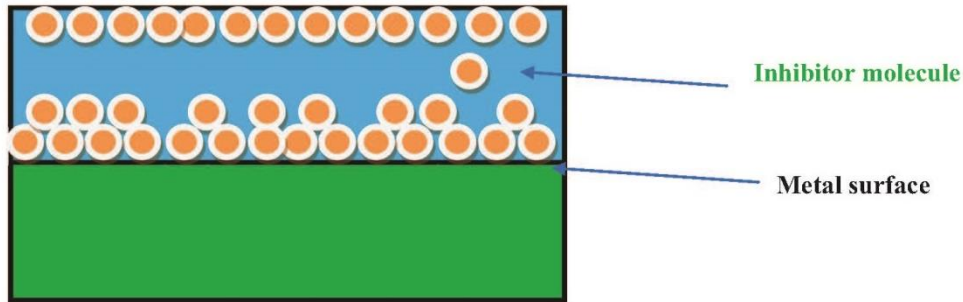
Εικ.3.24: Το φυτό Areca nut.

Ο αναστολέας διάβρωσης μελετήθηκε σε όξινο (0.5M HCl) και σε αλκαλικό (0.1M NaOH) περιβάλλον για δοκίμια από καθαρό αλουμίνιο, του οποίου η χημική σύσταση (wt %) φαίνεται στον επόμενο Πίνακα 3.9:

Πίνακας 3.9: Πίνακας της χημικής σύνθεσης του αλουμινίου. (Raghavendra, 2018)

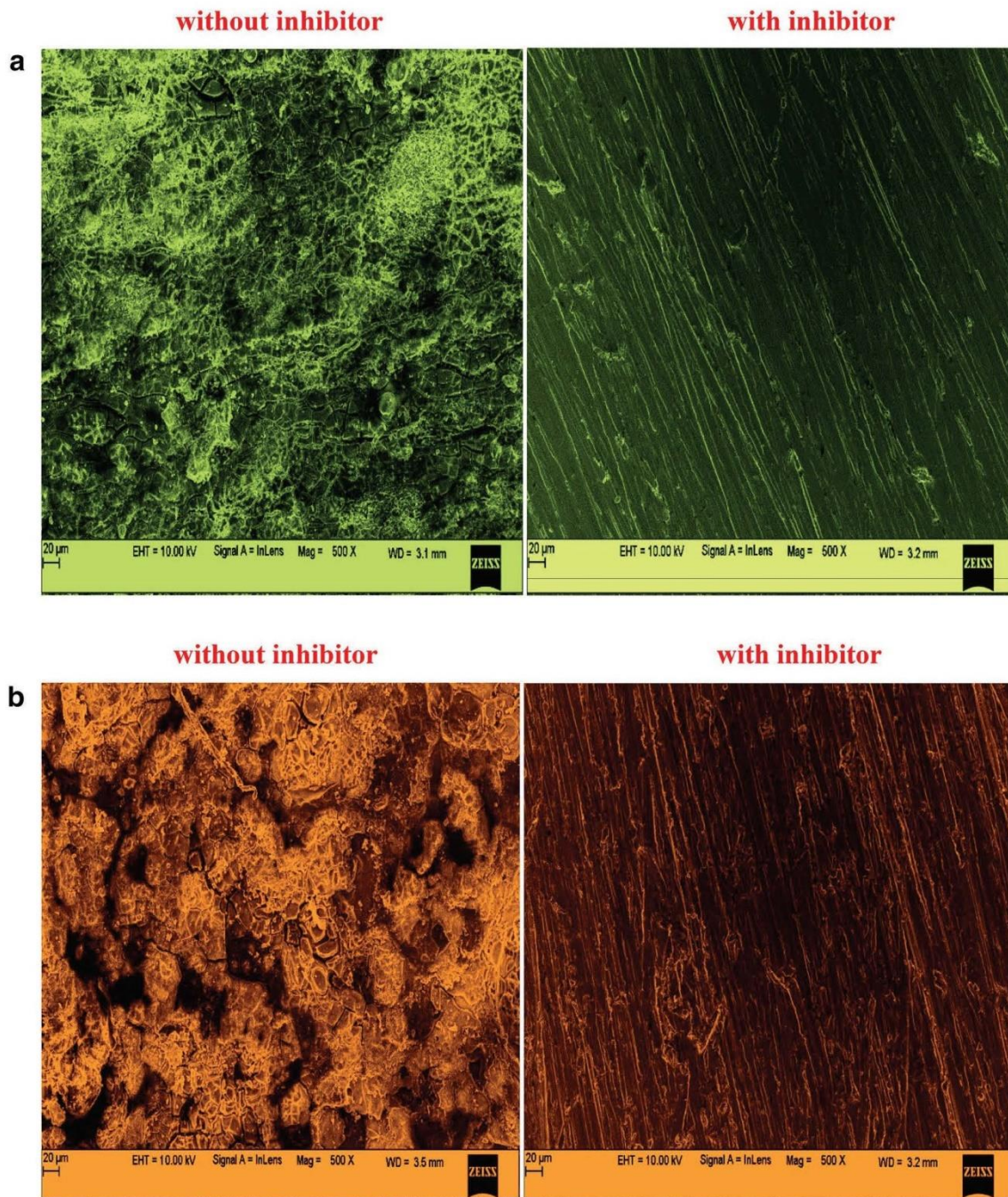
Al	Κύριο συστατικό
Si	0.05
Fe	0.60
Cu	0.10
Mg	0.60
Mn	0.30
Ti	0.10
Zn	0.20
Cr	0.20

Τα στοιχεία άζωτο, φωσφόρος, οξυγόνο και θείο, τα οποία βρίσκονται στα οργανικά συστατικά του αναστολέα, συμβάλλουν στην αναστολή της διάβρωσης με την ενίσχυση του μηχανισμού της προσρόφησης των μορίων του επάνω στην μεταλλική επιφάνεια (Εικ.3.25).

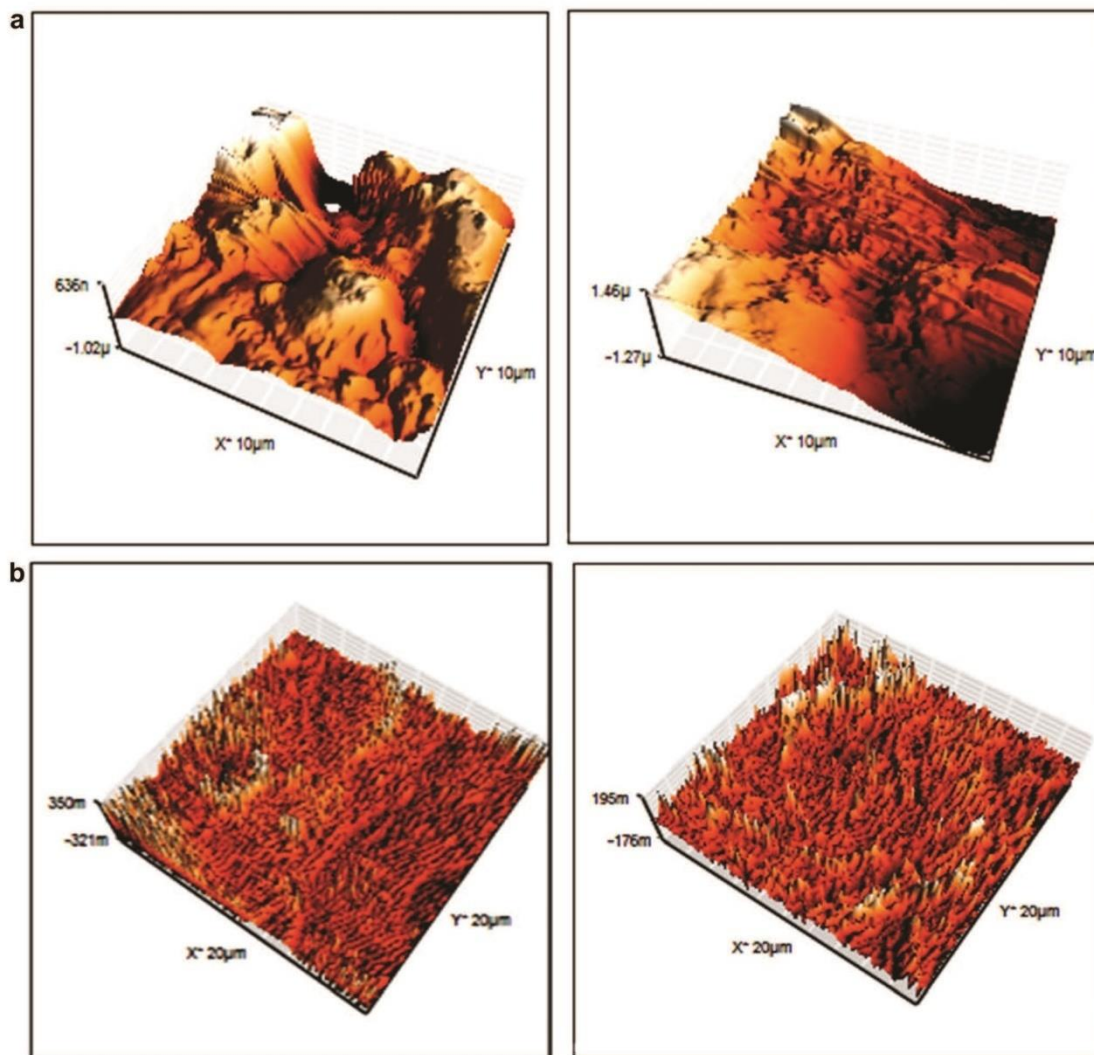


Εικ.3.25: Η παραπάνω διάταξη αναπαριστά την προσρόφηση μορίων του φυτικού εκχυλίσματος στην επιφάνεια του μετάλλου.
(Raghavendra, 2018)

Η μελέτη έγινε για διαφορετικές συγκεντρώσεις του αναστολέα (3, 6, 12, 18 g/L), ενώ χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος προσδιορισμού της απώλειας μάζας για τις μετρήσεις. Με την αύξηση της συγκέντρωσης, ο ρυθμός της διάβρωσης μειώνεται, ενώ αντίθετα με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται. Με την αύξηση της θερμοκρασίας, το προστατευτικό στρώμα που σχηματίστηκε μέσω προσρόφησης του αναστολέα στην επιφάνεια του δοκιμίου έτεινε να καταστραφεί γρηγορότερα. Ο αναστολέας βρέθηκε ότι δρα παρεμποδίζοντας ανοδικές και καθοδικές αντιδράσεις και ότι έχει χρόνο ημιζωής περίπου δυο χρόνια, χρόνος που θεωρείται αρκετά μεγάλος. Η επιθεώρηση της επιφάνειας των δοκιμίων στα διαλύματα με και χωρίς αναστολέα επιβεβαίωσε την αποτελεσματικότητα του τελευταίου, καθώς η βλάβη στο δοκίμιο χωρίς αναστολέα ήταν μεγαλύτερη (Εικ.3.26 και 3.27).



Εικ.3.26: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της επιφάνειας δοκιμίων αλουμινίου χωρίς ή με την προσθήκη αναστολέα (α) σε διάλυμα 0,5M HCl και (β) σε διάλυμα 0,1M NaOH. (Raghavendra, 2018)



Εικ.3.27: Τρισδιάστατες εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο της επιφάνειας δοκιμίων αλουμινίου χωρίς ή με την προσθήκη αναστολέα (α) σε διάλυμα 0,5M HCl και (β) σε διάλυμα 0,1M NaOH. (Raghavendra, 2018)

Η αποτελεσματικότητα (%) του αναστολέα υπολογίστηκε για πλήθος συγκεντρώσεων και θερμοκρασιών, όπως φαίνεται παρακάτω (Πίνακας 3.10).

Πίνακας 3.10: Αποτελέσματα της δράσης του αναστολέα σε διάφορες θερμοκρασίες και διαλύματα. (Raghavendra, 2018)

Θερμοκρασία T [K]	Συγκέντρωση C [g/L]	Διάλυμα 0.5M HCl	Διάλυμα 0.1M NaOH
303	3	77.78	68.75
303	6	83.33	72.65
303	12	88.89	80.46
303	18	94.44	90.62
308	3	80.00	66.67
308	6	80.00	70.00
308	12	85.00	76.67
308	18	90.00	86.67
313	3	77.27	63.89
313	6	81.82	67.78
313	12	86.36	75.00
313	18	90.91	83.33
318	3	76.00	63.63
318	6	80.00	65.90
318	12	84.00	72.72
318	18	88.00	81.82
323	3	74.07	60.61
323	6	77.78	63.45
323	12	81.48	69.78
323	18	85.18	80.30

Από τη μελέτη συμπεραίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης αυξάνει την προσρόφιση του αναστολέα στην επιφάνεια του αλουμινίου. Τα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν ότι πρόκειται για αναστολέα μεικτού τύπου. Όσον αφορά την προσρόφιση φαίνεται να είναι χημική και φυσική, με την φυσική να είναι η επικρατέστερη από τις δυο. (Raghavendra, 2018)

Άλλες ουσίες φυτικής προέλευσης που έχουν μελετηθεί ως πράσινοι αναστολείς

Πληροφορίες για άλλες ουσίες φυτικής προέλευσης που έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια ως αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε διάφορα διαβρωτικά μέσα, και οι οποίες προκύπτουν από μια εκτενή μελέτη (Xhanari, 2017), παρουσιάζονται παρακάτω (Πίνακας 3.11):

Πίνακας 3.11: Εκχύλισμα φυτών που αναφέρονται ως αναστολείς διάβρωσης φιλικό προς το περιβάλλον.(Xhanari,2017)

Υλικό	Αναστολέας	Διαβρωτικό μέσο	Αποτελεσματικότητα αναστολέα (η %)
AA7075	Εκχύλισμα Ambrosiamaritima	NaCl	30.9–64.3
AA7075	Εκχύλισμα Lupinus	NaCl	13.6–83.6
AA7075	Εκχύλισμα Cymborogon proximus	NaCl	32.9–62.8
AI 99.9%	Εκχύλισμα σπόρων Carcinia indica	H ₃ PO ₄	41.34–85.59
AI 97.0%	Εκχύλισμα ινών Cucumis Melo	HCl	15.01–92.75
AI 97.0%	Εκχύλισμα ινών Cucumis Melo	NaOH	5.69–69.95
AI 97.0%	Εκχύλισμα σπόρων Cucumis Melo	HCl	10.97–71.60
AI 97.0%	Εκχύλισμα σπόρων Cucumis Melo	NaOH	2.82–33.68
AI 98.1%	Εκχύλισμα φλοιού Neo-Lamarckism acadamba	NaOH	68.0–90.62
AI 99.9%	Εκχύλισμα φύλλων Senna auriculata	NaOH	69.6–76.2

AI 99.9%	Εκχύλισμα φύλλων Saffron	HCl	78.5–84.6
AA1060	Εκχύλισμα βλαστού <i>Bacopa monnieri</i>	NaOH	61.0–96.0
AA7075	Εκχύλισμα <i>Phoenix dactylifera</i>	NaCl	30.0–72.0
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων <i>Solanum trilobatum</i>	NaOH	77.82–93.90
AI 98.6%	Εκχύλισμα καρπών ελιάς	HCl	48.56–98.86
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων <i>Vitex negunda</i>	NaOH	38.6–79.7
AA1060	Εκχύλισμα φλοιού <i>Vitex negunda</i>	NaOH	38.65–79.63
AA1060	Εκχύλισμα φλοιού <i>Vitex negunda</i>	H ₂ SO ₄	20.42–66.24
AI 95.3%	Εκχύλισμα φύλλων αλόης	HCl	15.00–88.42
AA1060	Εκχύλισμα σπόρων <i>Trachyspermum coticum</i>	NaOH	68.54–94.00
AI 99.7%	Εκχύλισμα <i>Damsissa</i>	Na ₂ CO ₃	63.3–91.7
AI 99.7%	Εκχύλισμα <i>Corchours</i>	Na ₂ CO ₃	53.2–90.7
AI 99.7%	Εκχύλισμα σπόρων <i>Lupine</i>	NaOH	32.55–87.10
AI 95.0%	Εκχύλισμα άνθους <i>Hibiscus rosa-sinensis</i>	NaOH	24.0–40.0
AI 98.8%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Date palm</i>	NaOH	65.8–81.5
AI 97.4%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Adathoda vasica</i>	NaOH	71.4–81.5
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα καρπού <i>Capparis decidua</i>	HCl	32.27–98.48
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα βλαστού <i>Capparis decidua</i>	HCl	25.42–95.52

AI (α.σ.)	Εκχύλισμα ρίζας <i>Capparis decidua</i>	HCl	27.74-94.79
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα καρπού <i>Capparis decidua</i>	H ₂ SO ₄	23.10-94.79
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα βλαστού <i>Capparis decidua</i>	H ₂ SO ₄	15.86-82.37
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα ρίζας <i>Capparis decidua</i>	H ₂ SO ₄	18.91-83.50
AA1060	Εκχύλισμα <i>Jasminum nudiflorum</i>	HCl	72.6-93.1
AA5083	Εκχύλισμα <i>Lawsonia inermis</i>	Θαλασσινό νερό	45.50
AI 99.9%	Εκχύλισμα φύλλων δενδρολίβανου	biodiesel	62.7-97.3
AI 99.9%	Εκχύλισμα φλοιού καφέ	HCl	48.9-92.7
AA1060	Εκχύλισμα φύλλων <i>ananas sativum</i>	HCl	81.13-93.10
AI 99.8%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Ficus carica</i>	HCl	58.65-91.34
AA1060	Εκχύλισμα φύλλων <i>Treculia africana</i>	HCl	31.64-74.17
AA1060	Εκχύλισμα φλούδας μάνγκο	HCl	23.65-75.33
AI 99.1%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Dendrocalamus brandisii</i>	HCl	41.3-94.0
AI 98.6%	Εκχύλισμα καρύδας	HCl	18.6-80.0
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων <i>Citrullus colocynthis</i>	H ₂ SO ₄	53.49-80.77
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα σπόρων <i>Citrullus colocynthis</i>	HCl	53.78-90.01
AI 99.0%	Εκχύλισμα καρπού <i>Chrysophyllum albidum</i>	H ₂ SO ₄	58.33-90.3
AI 99.8%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Sorghum bicolor</i>	H ₂ SO ₄	3.22-50.0

AI 99.2%	Εκχύλισμα σπόρων Black pepper	HCl	35.45–99.66
AI 98.6%	Εκχύλισμα άνθους Cassia auriculata	HCl	15.73–97.27
AI 99.5%	Εκχύλισμα φύλλων Phoenix dactylifera	HCl	57.6–89.1
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων Prosopis laevigata	H ₂ SO ₄	2.7–93.6
AI 99.1%	Εκχύλισμα φύλλων Cola acuminata	H ₂ SO ₄	12.05–54.31
AI 99.1%	Εκχύλισμα καρπού Cola acuminata	H ₂ SO ₄	7.84–45.78
AI 99.1%	Εκχύλισμα φύλλων Nicotiana	H ₂ SO ₄	4.09–45.04
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φλοιού Ficus virens	HCl	49.07–95.50
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα σπόρων Ficus virens	HCl	46.97–95.61
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων Ficus virens	HCl	46.73–93.32
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φλοιού	H ₂ SO ₄	22.22–89.33
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα σπόρων Ficus virens	H ₂ SO ₄	15.40–84.82
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων Ficusvirens	H ₂ SO ₄	20.68–81.15
AI 98.6%	Εκχύλισμα φύλλων Phyllanthus amarus	NaOH	66.0–76.0
AA1060	Εκχύλισμα ρίζας Ginseng	HCl	46.6–96.0
AA1060	Εκχύλισμα φύλλων Gongronema latifolium	KOH	74.45–90.85

AI 99.6%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Solanum melongena</i>	H ₂ SO ₄	16.26–31.38
AA3003	Εκχύλισμα φύλλων <i>Euphorbia hirta</i>	H ₂ SO ₄	69.4–87.5
AA3003	Εκχύλισμα φύλλων <i>Dialium guineense</i>	NaOH	75.2–87.5
AA8011	Εκχύλισμα φύλλων <i>Newbouldia</i>	NaOH	50.20–92.47
AA3003	Εκχύλισμα φύλλων <i>Palisota hirsute</i>	KOH	71.26–86.21
AI (α.σ.)	Εκχύλισμα φύλλων <i>Ziziphus jujuba</i>	NaOH	53.2–76.4
AI 99.7%	Εκχύλισμα φλούδας <i>Pisum sativum</i>	NaOH	91.40–94.15
AI 99.7%	Εκχύλισμα φλούδας <i>Solanum tuberosum</i>	NaOH	83.60–89.50
AI 99.7%	Εκχύλισμα φλούδας <i>Citrus reticulate</i>	NaOH	72.48–74.40
AI 99.6%	Εκχύλισμα <i>Plumbago europaea</i>	NaOH	88.69–96.76
AI 99.6%	Εκχύλισμα <i>Lupinus varius</i>	NaOH	26.69–93.73
AA8081	Εκχύλισμα φύλλων <i>Moringa oleifera</i>	HCl	94.0
AA2024	Εκχύλισμα φύλλων και σπόρων <i>Menthapulegium</i>	HCl	30.09–59.22
AA1060	Εκχύλισμα φύλλων <i>Chromolaenaodorata</i>	HCl	57.97–95.12
AI 98.6%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Euphorbiahirta</i>	HCl	80.10–88.20
AI 98.6%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Euphorbiahirta</i>	NaOH	78.77–85.91

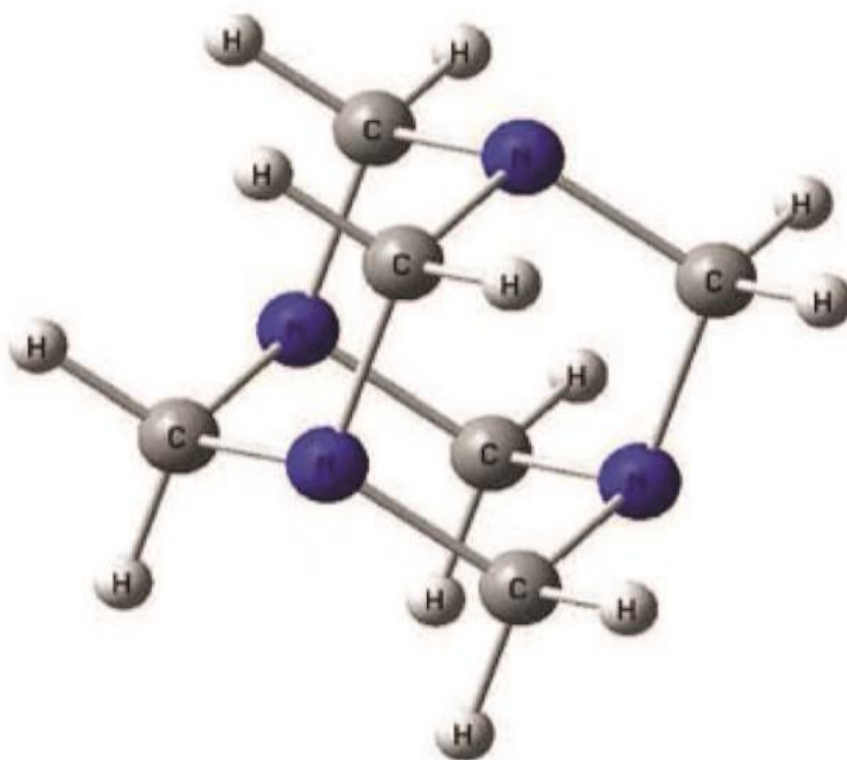
AA1060	Εκχύλισμα φύλλων <i>Ipomoeainvulcrata</i>	HCl	52.3–89.1
AA3003	Εκχύλισμα φύλλων <i>Aspilia africana</i>	HCl	93.42
AA2024	Εκχύλισμα φύλλων <i>Thymus algeriensis</i>	HCl	78.7–93.1
AI 99.9%	Εκχύλισμα πετάλων <i>Hibiscus sabdariffa</i>	H ₂ SO ₄	4.0–95.0
AI 99.9%	Εκχύλισμα σκόνης <i>Sinapis alba</i>	NaOH	91.26–98.41
AI 98.1%	Εκχύλισμα βλαστού <i>Moringa oleifera</i>	NaOH	65.0–85.3
AI 98.1%	Εκχύλισμα βλαστού <i>Terminalia arjuna</i>	NaOH	79.1–81.2
AI 98.1%	Εκχύλισμα βλαστού <i>Mangifera indica</i>	NaOH	72.0–79.1
AA1060	Εκχύλισμα φύλλων <i>Ocimum gratissimum</i>	HCl	15.11–95.65
AI 99.2%	Εκχύλισμα σπόρων <i>Delonixregia</i>	HCl	84.8–95.0
AI 99.2%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Delonixregia</i>	HCl	15.11–95.65
AI 99.8%	Εκχύλισμα φύλλων <i>Juglansregia</i>	HCl	38.30–88.78
AI 98.7%	Εκχύλισμα φλοιού κόκκινου κρεμμυδιού	H ₂ SO ₄	55.65–95.02

- όπουα.σ.– άγνωστης σύστασης

3.5 Φαρμακευτικές ουσίες ως πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης

Εξαμεθυλενοτετραμίνη

Η εξαμεθυλενοτετραμίνη (Hexamine), επίσης γνωστή ως μεθenaμίνη, εξαμίνη ή ουροτροπίνη, είναι μια ετεροκυκλική οργανική ένωση με χημικό τύπο $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ (Εικ.3.28). Είναι μια λευκή κρυσταλλική ένωση διαλυτή στο νερό και σε πολικούς οργανικούς διαλύτες. Η εξαμεθυλενοτετραμίνη χρησιμοποιείται ως αντιβιοτικό, όμως βρίσκει και αρκετές εφαρμογές με σκοπό την προστασία των μετάλλων από διάβρωση.



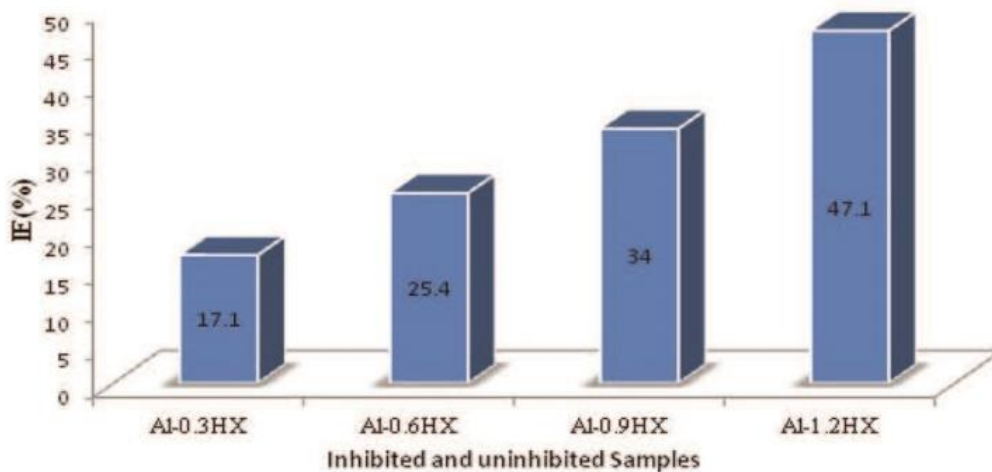
Εικ. 3.28: Μοριακή αναπαράσταση της εξαμεθυλενοτετραμίνης. (Fayomi, 2019)

Ο αναστολέας μελετήθηκε για κράμα αλουμινίου σε θαλάσσιο περιβάλλον (3.5% NaCl) και σε θερμοκρασία 25°C. Η χημική σύνθεση (wt %) του κράματος ήταν (Πίνακας 3.12):

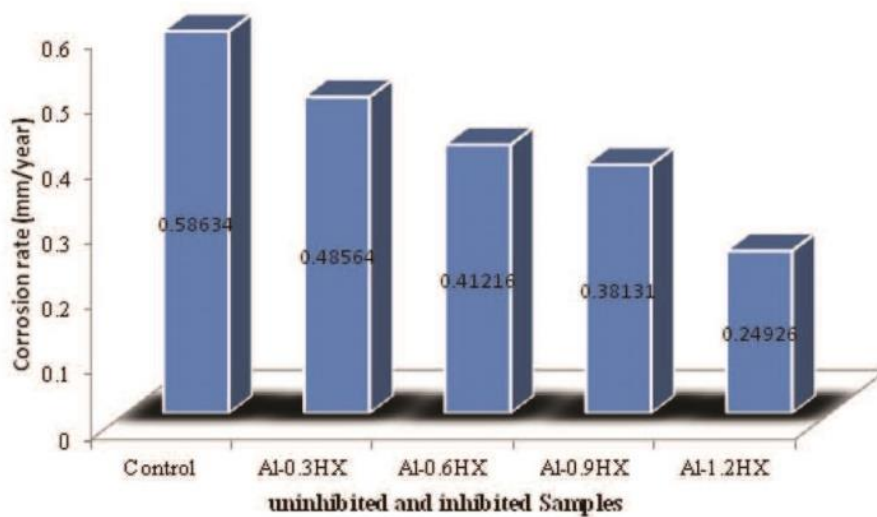
Πίνακας 3.12: Η χημική σύσταση (%) του κράματος αλουμινίου. (Fayomi, 2019)

Al	Κύριο συστατικό
S	0.157
F	0.282
Cu	0.0025
Mg	0.51
Mn	0.024
Ti	0.006
Zr	0.002
Ca	0.0011
Cr	0.023
V	0.0035

Όπως ισχύει και για άλλους αναστολείς της διάβρωσης, έτσι με την περίπτωση της εξαμεθυλενοτετραμίνης αποδεικνύεται ότι η αποτελεσματικότητα της είναι συνάρτηση της συγκέντρωσής της και της προσροφητικής ικανότητας που έχει επάνω στην μεταλλική επιφάνεια (Εικ.3.29). Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία του αναστολέα μείωσε το ρυθμό της διάβρωσης παρεμποδίζοντας την ανοδική και καθοδική αντίδραση (Εικ.3.30). Πρόκειται για αναστολέα μεικτού τύπου. Ο ρυθμός της διάβρωσης μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του αναστολέα με γραμμικό τρόπο, καθώς ο αναστολέας προσροφάται στην επιφάνεια ανταγωνιζόμενος τα ιόντα χλωρίου. Για τη μέγιστη συγκέντρωση (1.2 g/L) η αποτελεσματικότητα του αναστολέα υπολογίστηκε στο 47.1%.



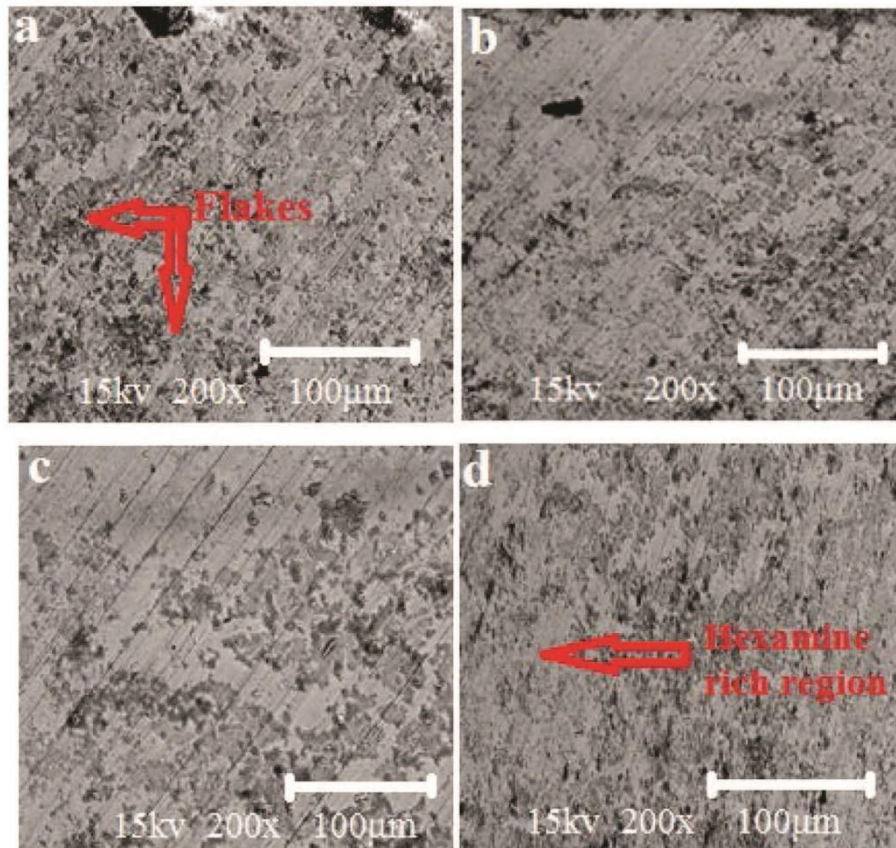
Εικ.3.29: Διάγραμμα μεταβολής της απόδοσης (IE%) σε σχέση με τη συγκέντρωση της εξαμεθυλενοτετραμίνης. (Fayomi, 2019)



Εικ.3.30: Διάγραμμα της μεταβολής (%) του ρυθμού της αντίδρασης διάβρωσης κράματος αλουμινίου σε σχέση με την παρουσία ή όχι του αναστολέα στο διαβρωτικό περιβάλλον. (Fayomi, 2019)

Η προσρόφηση του αναστολέα στην εξωτερική επιφάνεια του δοκιμίου του κράματος είναι χημική και φυσική. Οι αμινομάδες των μορίων του δρουν ως δότες ηλεκτρονίων, καθώς διαθέτουν άτομα

αζώτου με ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Επιπλέον βρέθηκε ότι η ηλεκτρονιακή πυκνότητα των ατόμων του αζώτου ενισχύεται από τις μεθυλενομάδες που βρίσκονται κοντά τους. Τα συμπεράσματα της μελέτης συνοψίζονται στο ότι η προσρόφηση του αναστολέα δημιουργεί ένα προστατευτικό στρώμα στην επιφάνεια, το οποίο καθυστερεί τη διάβρωση και επίσης, στο ότι η ικανότητα προσρόφησης του αναστολέα είναι αρκετά καλή, όπως έδειξε και η εξέταση της επιφάνειας των δοκιμίων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ. 3.31).

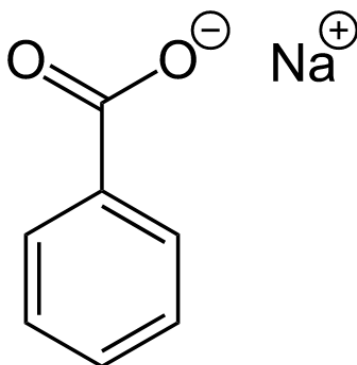


Σχήμα 3.31: Εικόνες δοκιμίων από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM): (a) Al-0.3HX, (b) Al-0.6HX, (c) Al-0.9HX, (d) Al-1.2HX. (Fayomi, 2019)

Τελικά, συμπεραίνεται ότι η χρήση του κρίνεται σκόπιμη, καθώς χωρίς την προσθήκη του αναστολέα, η βλάβη στο δοκίμιο είναι αρκετά μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν που παρατηρείται μετά την προσθήκη του στο διαβρωτικό περιβάλλον. (Fayomi, 2019)

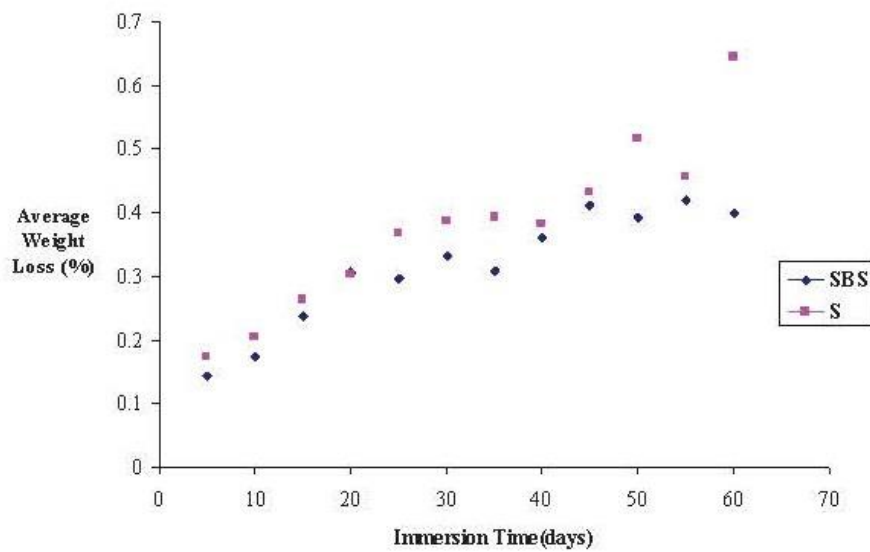
Βενζοϊκό νάτριο

Το βενζοϊκό νάτριο (C_6H_5COONa) είναι άλας του βενζοϊκού οξέος (Εικ.3.32), το οποίο εκτός από τη βιομηχανία των τροφίμων (όπου χρησιμοποιείται ως συντηρητικό) βρίσκει επίσης εφαρμογή και στη βιομηχανία των φαρμάκων. Το βενζοϊκό νάτριο χρησιμοποιείται συνδυαστικά η συμπληρωματικά με κάποια θεραπεία και έχει την ικανότητα να δεσμεύει τα αμινοξέα. Η μελέτη του ως αναστολέα της διάβρωσης του αλουμινίου, έδειξε την ικανότητά του ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Στην εργασία μελετήθηκε το κράμα AA7618 και ως διαβρωτικό μέσο το θαλασσινό νερό με ή και χωρίς την προσθήκη του αναστολέα (200mg/L). Για τον προσδιορισμό της αποτελεσματικότητας του αναστολέα εφαρμόστηκε η μέθοδος προσδιορισμού της απώλειας μάζας των δοκιμίων.

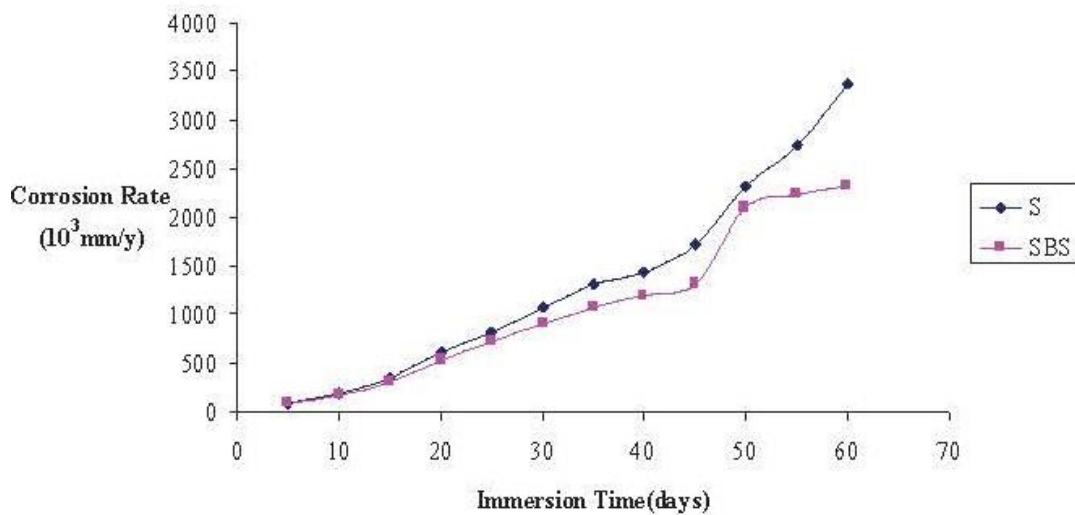


Εικ.3 32: Η χημική δομή του βενζοϊκού νατρίου.

Παρατηρήθηκε ότι η απώλεια μάζας του δοκιμίου στο διάλυμα με την παρουσία του αναστολέα ήταν μικρότερη από εκείνη που μετρήθηκε όταν το δοκίμιο βρισκόταν στο αρχικό διάλυμα χωρίς τον αναστολέα. Ομοίως, ο ρυθμός της διάβρωσης ήταν μικρότερος για το διάλυμα με την προσθήκη αναστολέα. Αυτό δείχνει ότι το βενζοϊκό νάτριο πράγματι παρέχει αποτελεσματική δράση ως αναστολέας της διάβρωσης του αλουμινίου στο θαλάσσιο περιβάλλον. Παρατηρήθηκε ότι ο ρυθμός της διάβρωσης και η απώλεια μάζας του δοκιμίου είναι ανάλογες του χρόνου έκθεσης του δοκιμίου στο διαβρωτικό μέσο. Ωστόσο, όταν ο χρόνος εμβάπτισης στο διαβρωτικό μέσο αυξάνεται, αυξάνεται και η αποτελεσματικότητα του αναστολέα, η οποία αρχικά έφτανε το 60.92% ενώ η μέγιστη τιμή της ήταν 95.42%. Από αυτό συμπεραίνεται ότι το βενζοϊκό νάτριο είναι σκόπιμο να χρησιμοποιηθεί και να μελετηθεί περαιτέρω για την αντιδιαβρωτική προστασία των υλικών (Εικ.-3.33, 3.34).



Εικ.3.33: Διάγραμμα απώλειας μάζας δείγματος σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης στο διαβρωτικό μέσο με και χωρίς την χρήση αναστολέα. (Muzathik, 2012)



Εικ.3.34: Διάγραμμα του ρυθμού της αντίδρασης διάβρωσης σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης του δοκιμίου με και χωρίς την χρήση αναστολέα. (Muzathik, 2012)

Το βενζοϊκό νάτριο ως αναστολέας χαρακτηρίστηκε ότι είναι καθοδικού τύπου ενώ συμπεραίνεται ότι ο μηχανισμός της διάβρωσης είναι ανεξάρτητος του χρόνου βύθισης και της συγκέντρωσης του αναστολέα. (Muzathik, 2012)

Άλλες φαρμακευτικές ουσίες που έχουν μελετηθεί ως πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου

Στη συνέχεια αναφέρονται άλλες ουσίες φαρμάκων και συμπληρωμάτων διατροφής που έχουν μελετηθεί τα τελευταία χρόνια ως αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του σε διάφορα διαβρωτικά μέσα, και οι οποίες προκύπτουν από μια εκτενή μελέτη (Xhanari, 2017), όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.13:

Πίνακας 3.13: Φαρμακευτικές ουσίες που δρουν ως αναστολείς διάβρωσης και είναι φιλικές προς το περιβάλλον. (Xhanari, 2017)

Υλικό	Αναστολέας	Διαβρωτικό μέσο	Αποτελεσματικότητα αναστολέα (η %)
AI 99.9%	Rutin	NaCl	90.0–96.0
AI 99.9%	Quercetin	NaCl	54.0–94.0
AI 99.9%	Ampicillin	HCl	62.22–87.97
AI 99.9%	Cloxacillin	HCl	56.34–87.41
AI 99.9%	Flucloxacilin	HCl	52.13–86.82
AI 99.9%	Enalaprilmaleate	HCl	57.70–80.33
AI 99.9%	Atenolol	HCl	46.34–67.69
AI 99.9%	Etilefrinehydrochloride	HCl	39.80–59.64
AA6063	Enalaprilmaleate	HCl	69.72–81.10
AA6063	Atenolol	HCl	55.43–74.36
AA6063	Etilefrinehydrochloride	HCl	47.61–66.97
AA6063	Floxacillin	H ₃ PO ₄	28.0–49.5

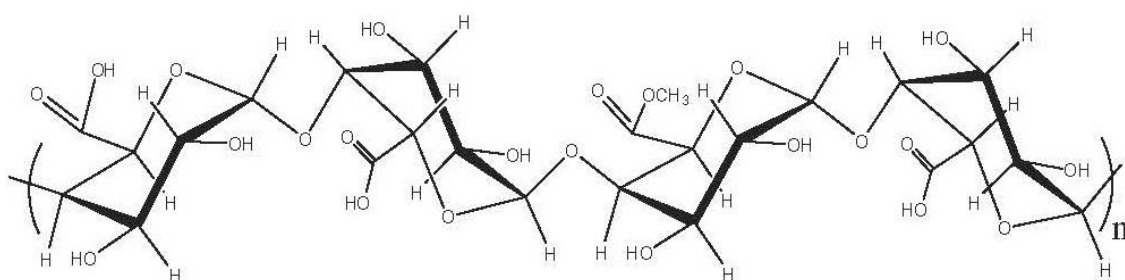
AA6063	Dicloxacillin	H ₃ PO ₄	31.7–53.8
AA6063	Cloxacillin	H ₃ PO ₄	38.3–61.5
AA6063	Cephalexin	H ₃ PO ₄	28.8–48.9
AA6063	Cefadroxil	H ₃ PO ₄	48.6–72.5
AA1060	Clotrimazole	HCl	36.0–88.0
AA1060	Fluconazole	HCl	19.0–82.0
AI 99.9%	Meclizinehydrochloride	HCl	41.69–95.40
AA1060	Nizoral	HCl	45.36–65.85
AI 99.9%	Gentamicin	HCl	76.55–91.09
AI 99.9%	Kanamycin	HCl	80.36–92.36
AI 99.9%	Amikacin	HCl	83.61–93.68
AI 97.4%	Miconazolenitrate	HCl	43.3–98.1

3.6 Πολυμερή ως αναστολείς της διάβρωσης

Τα πολυμερή είναι ουσίες που αποτελούνται από μακρομόρια δηλαδή περιλαμβάνουν πολλαπλές επαναλήψεις ενός ή περισσοτέρων ατόμων η ομάδων ατόμων, τα οποία ενώνονται μεταξύ τους. (Umoren, 2014). Γενικά, τα πολυμερή που ανήκουν στην οικογένεια των πολυσακχαριτών αναφέρεται ότι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αναστολείς της διάβρωσης, λόγω της αλληλεπίδρασης τους με τα μεταλλικά ιόντα εντός διαλύματος. (Lai, 2021)

Πηκτίνη

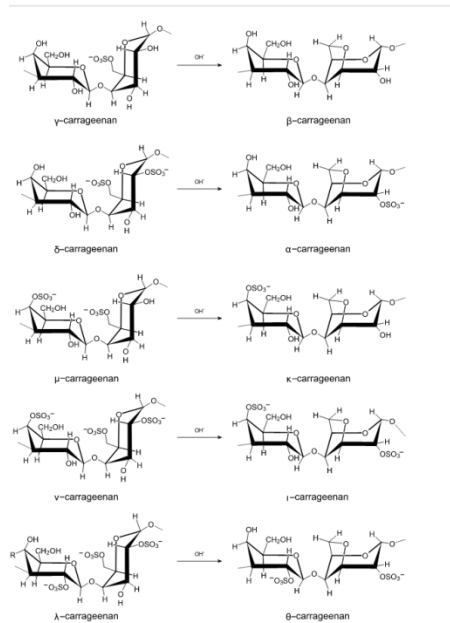
Η πηκτίνη είναι ένας πολυσακχαρίτης, ο οποίος απαντάται στο κυτταρικό τοίχωμα των φυτικών κυττάρων (Εικ.3.35). Η επίδρασή της μελετήθηκε σε σχέση με την αναστολή της διάβρωσης του αλουμινίου σε όξινο περιβάλλον και βρέθηκε ότι η αποτελεσματικότητά της αυξάνεται αρχικά γραμμικά και στη συνέχεια εκθετικά με την αύξηση της συγκέντρωσής της (έως και 91%). Η αύξηση της θερμοκρασίας φάνηκε να έχει αρνητική επίδραση στην αποτελεσματικότητά της. (Fares, 2011), (Lai, 2021)



Εικ. 3.35: Αναπαράσταση της χημικής δομής της πηκτίνης. (Fares, 2011)

I-Καραγενάνη

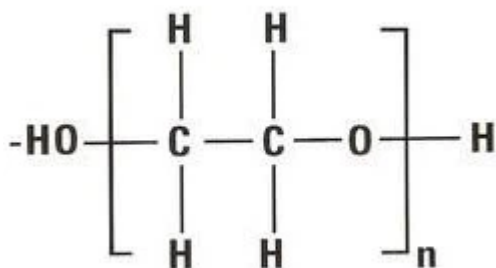
Η I-καραγενάνη (I-carrageenan) μελετήθηκε ως αναστολέας της διάβρωσης του αλουμινίου σε συνδυασμό με την ουσία *refloxacinmesylate* (Εικ. 3.36). Τα αποτελέσματα έδειξαν καλή ικανότητα προσρόφησης, με τη φυσική ρόφηση να είναι επικρατέστερη. Επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων έγινε με τη μέθοδο της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (SEM). (Umoren, 2014)



Εικ.3.36: Αναπαράσταση των διάφορων τύπων καραγενάνης (Umoren, 2014)

Πολυαιθυλενογλυκόλη

Μελέτη της πολυαιθυλενογλυκόλης για την αναστολή διάβρωσης του αλουμινίου έδειξε ότι η αποτελεσματικότητά της είναι ανάλογη της συγκέντρωσής της και αντιστρόφως ανάλογη της αύξησης της θερμοκρασίας (Εικ. 3.37). Επιπλέον η αποτελεσματικότητά της φαίνεται να επηρεάζεται από το μοριακό βάρος της. Επίσης, φάνηκε ότι η ουσία δρα ως αναστολέας μεικτού τύπου, αλλάζοντας το δυναμικό της διάβρωσης (που ήταν τύπου οπών). Για την πολυαιθυλενογλυκόλη έγιναν και υπολογιστικές μελέτες (Quantum chemical simulations) των οποίων τα αποτελέσματα επιβεβαίωσαν τα αντίστοιχα πειραματικά. (Umoren, 2014)



Εικ.3.37: Η χημική δομή της πολυαιθυλενογλυκόλης.

Πολυακρυλικό οξύ

Το πολυακρυλικό οξύ μελετήθηκε παρουσία είτε απουσία ιόντων ιωδίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι σε συνδυασμό με αυτά τα ιόντα, η αποτελεσματικότητα του πολυακρυλικού οξέος αυξάνεται, καθώς η προσρόφηση τους στην επιφάνεια του αλουμινίου ακολουθεί μια περισσότερο οργανωμένη διάταξη. Αυτό επιτρέπει την ομοιόμορφη κάλυψη της και άρα την καλύτερη προστασία της από την διάβρωση. (Umoren, 2014)

Συνδυασμός παραγώγων της χιτοζάνης και TiO_2

Η χιτοζάνη (chitosan) μελετήθηκε ως αναστολέας διάβρωσης φιλικός προς το περιβάλλον, ωστόσο από μόνη της δεν αποδεικνύεται αρκετά αποτελεσματική. Για αυτό το λόγο μελετήθηκε ο συνδυασμός ενός παραγώγου της με το διοξείδιο του τιτανίου (TiO_2). Τα νανοσωματίδια διοξειδίου του τιτανίου συντέθηκαν με την υδροθερμική μέθοδο. Το παράγωγο της χιτοζάνης συντέθηκε με την αντίδραση βάσης Schiff. Η τροποποίηση του παραγώγου οδήγησε στο σύνθετο υλικό (CPT titanium dioxide nanocomposite) (Εκ. 3.38).



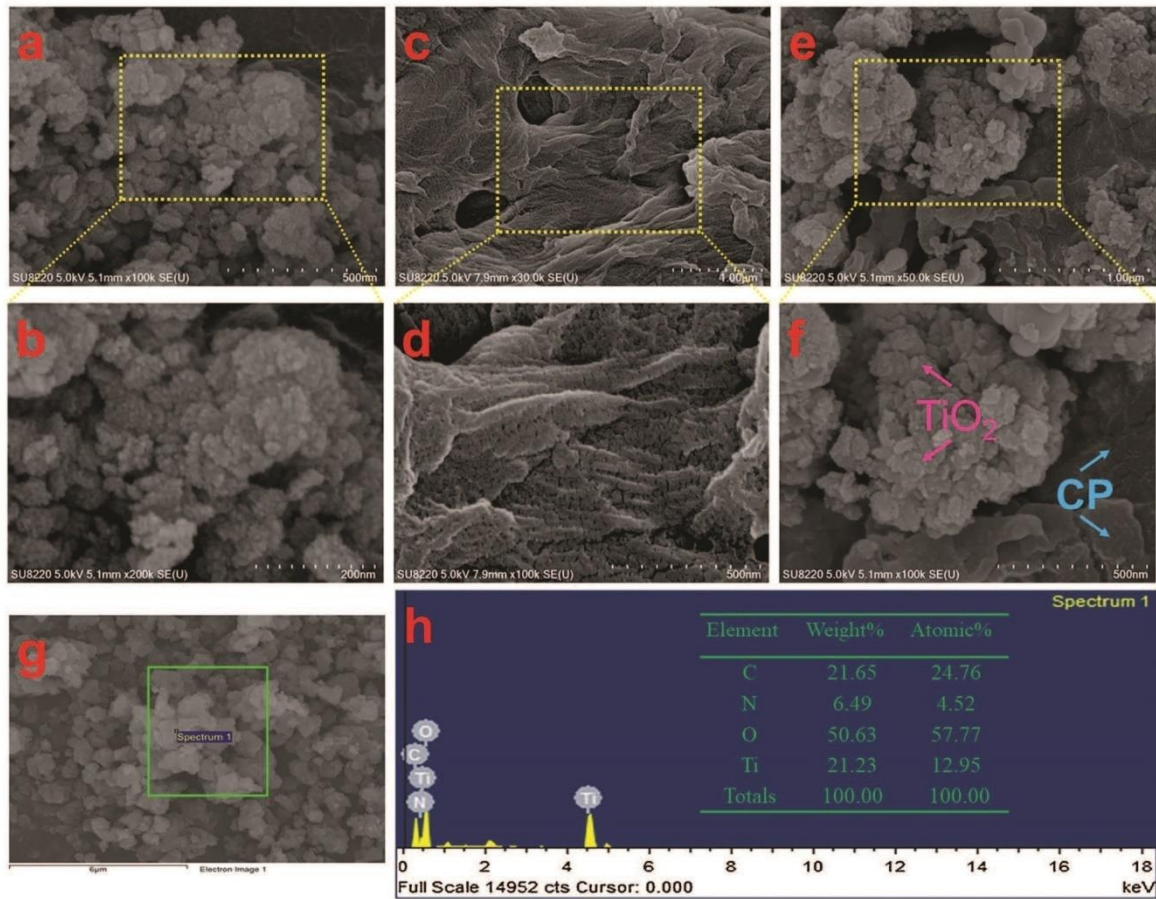
Σχήμα 3.38: Σύνθεση των TiO_2 , CP (συζευγμένο πολυμερές), titanium dioxide (CPT) nanocomposite. (Lai, 2021)

Η χημική σύσταση του κράματος αλουμινίου (C3003) φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 3.14:

Πίνακας 3.14: Η χημική σύνθεση (%) του κράματος αλουμινίου. (Lai, 2021)

Al	Κύριο συστατικό
Si	0.6 wt. %
Fe	0.7 wt. %
Cu	0.12 wt. %
Mn	1.25 wt. %
Zn	0.1 wt. %

Κατά την διαδικασία ακολουθήθηκε το πρότυπο ASTM G1-72. Η συμπεριφορά του αλουμινίου στη διάβρωση μελετήθηκε σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (3.5 wt% NaCl) και για διάφορες συγκεντρώσεις του αναστολέα. Όλες οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν τουλάχιστον τρεις φορές. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των νανοσωματιδίων του υλικού CPT ο βαθμός διάβρωσης του μετάλλου μειωνόταν, καθώς μόρια του αναστολέα προσροφόνταν στην επιφάνεια του δοκιμίου αλουμινίου, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα. Η χημική προσρόφηση των μορίων του αναστολέα οφείλεται στον κατάλληλο προσανατολισμό των μορίων και στο σχηματισμό δεσμών με τα άτομα οξυγόνου και αζώτου του αναστολέα να λειτουργούν ως δότες ηλεκτρονίων. Αξίζει να σημειωθεί ότι παρατηρήθηκε φυσική και χημική προσρόφηση, με την χημική να είναι η επικρατέστερη μεταξύ των δυο. Ο αναστολέας φάνηκε ότι περιορίζει τις αντιδράσεις οξειδοαναγωγής. Η επιφανειακή βλάβη στο δοκίμιο ήταν πολύ μικρή, ενώ η αποτελεσματικότητα του αναστολέα κυμαινόταν σε υψηλά επίπεδα μεταξύ 94.5-93.5% (Εικ.3.39). (Lai,2021)



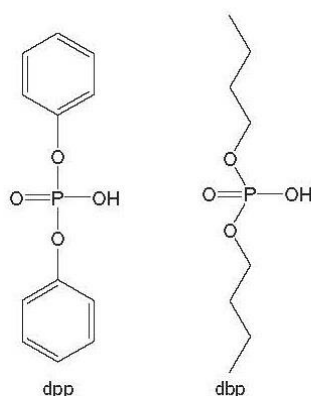
Εικ.3.39: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM) δοκιμών με τη χρήση αναστολέων: (a, b) TiO₂, (c, d) CPand (e, f) CPT. (g, h) EDSofCPT. (Lai, 2021)

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη μπορούν να συνοψιστούν ως εξής:

- Ο συνδυασμός του παραγώγου της χιτοζάνης και των σωματιδίων διοξειδίου του τιτανίου έχει υψηλή αποτελεσματικότητα στην αναστολή της διάβρωσης.
- Ο μηχανισμός δράσης του αναστολέα είναι αποτέλεσμα του συνδυασμού φυσικής και χημικής ρόφησης στην επιφάνεια του μετάλλου.
- Η χρήση παραγώγων της χιτοζάνης ανοίγει νέες προοπτικές για αναστολείς φιλικότερους προς το περιβάλλον. (Lai,2021)

3.7 Ενώσεις σπάνιων γαιών ως πράσινοι αναστολείς της διάβρωσης

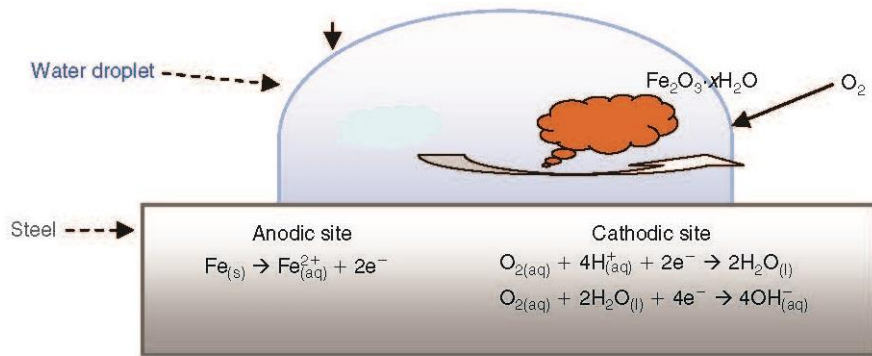
Πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι οι ενώσεις σπάνιων γαιών (Εικ.3.40) μπορούν να δράσουν ως αναστολείς της διάβρωσης κραμάτων του αλουμινίου. (Forsyth, 2011)



Εικ.3.40: Χημική δομή οργανικών αλάτων σπάνιων γαιών που χρησιμοποιούνται ως πράσινοι αναστολείς. (Forsyth, 2011)

Είναι γνωστό ότι τα ιόντα των λανθανίδων σχηματίζουν αδιάλυτα υδροξείδια, τα οποία τους επιτρέπουν να χρησιμοποιηθούν ως καθοδικοί αναστολείς. Οι λανθανίδες έχουν χαμηλή τοξικότητα, η κατάποση ή η εισπνοή τους δεν θεωρείται επιβλαβής για την υγεία, ενώ οι τοξικές επιδράσεις των οξειδίων τους είναι παρόμοιες με αυτές του χλωριούχου νατρίου.

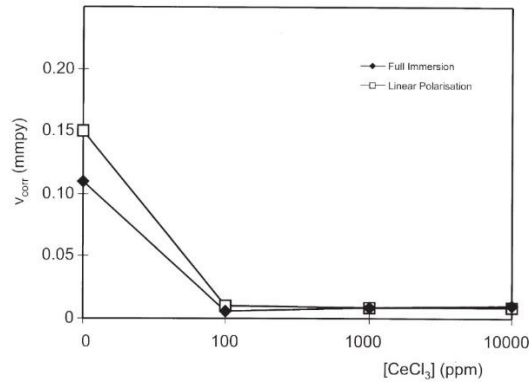
Επιπλέον, οι λανθανίδες θεωρούνται ανταγωνιστικά προϊόντα από οικονομικής άποψης, επειδή μερικές από αυτές είναι άφθονες στη φύση. Το δημήτριο, για παράδειγμα, είναι τόσο άφθονο όσο ο χαλκός. Η παραγωγή των λανθανίδων παρουσιάζει μια συνεχή αύξηση τα τελευταία χρόνια. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, είναι λογικό να εξεταστεί η χρήση τους και σε εφαρμογές προστασίας του αλουμινίου από τη διάβρωση. Αρχικά οι λανθανίδες, και κυρίως το δημήτριο, χρησιμοποιήθηκαν για την αντιδιαβρωτική προστασία σε υψηλές θερμοκρασίες. Κυρίως το δημήτριο, αλλά και άλλες, έχουν χρησιμοποιηθεί για την προστασία της επιφάνειας του αλουμινίου σε υδατικό περιβάλλον (Εικ.3.41). (Bethencourt, 1998), (Forsyth, 2011)



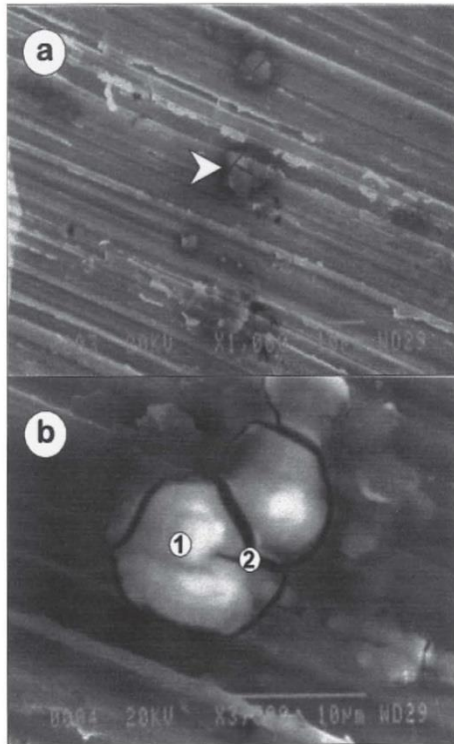
Εικ.3.41: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου δράσης των αναστολέων στο σημείο προσβολής. (Forsyth, 2011)

Χλωριούχο Δημήτριο

Το χλωριούχο δημήτριο ($CeCl_3$) μελετήθηκε ως αναστολέας της διάβρωσης τόσο για την περίπτωση της διάβρωσης οπών όσο και για την ομοιόμορφη διάβρωση σε κράμα αλουμινίου AA7075. Το διαβρωτικό μέσο ήταν χλωριούχο νάτριο (3.5% NaCl). Παρατηρήθηκε ότι οι ομάδες υδροξυλίων που σχηματίζονταν στην κάθοδο μπορούσαν να αντιδρούν με τα ιόντα δημητρίου με αποτέλεσμα τη δημιουργία συστάδων δημητρίου στην επιφάνεια του μετάλλου. Οι συστάδες αυτές, που παρατηρήθηκαν με μεθόδους ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, παρεμποδίζουν την καθοδική αντίδραση και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού της διάβρωσης. Από την μελέτη φάνηκε ότι για συγκεντρώσεις χαμηλότερες των 100 ppm, ο ρυθμός της διάβρωσης απλώς μειώνεται. Για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 ppm, ο ρυθμός της διάβρωσης ελαχιστοποιείται. Άλλα άλατα λανθανιδών που μελετήθηκαν (YCl_3 , $LaCl_3$, $PrCl_3$, $NdCl_3$) παρουσίασαν επίσης καλή δράση ως αναστολείς διάβρωσης, ωστόσο τα ιόντα δημητρίου αποδείχθηκαν τα πιο αποτελεσματικά. Μετά το δημήτριο (Ce) ακολουθεί το πρασεοδύμιο (Pr), το νεοδύμιο (Nd), το λανθάνιο (La), και το ύτριο (Y). Παρόμοια συμπεριφορά έχουν οι αναστολείς αυτοί και για την προστασία κράματος AA5083 ναυπηγικών κατασκευών. Αξίζει να σημειωθεί πως για το κράμα AA5083 η βέλτιστη συγκέντρωση είναι τα 500 ppm, με το ρυθμό της διάβρωσης να μειώνεται περισσότερο από 90% σε αυτή την περίπτωση. (Εικ.3.42, 3.43)



Εικ.3.42: Μεταβολή του ρυθμού διάβρωσης του κράματος AA6964 σε διαλύματα NaCl σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του CeCl₂. (Bethencourt, 1998)

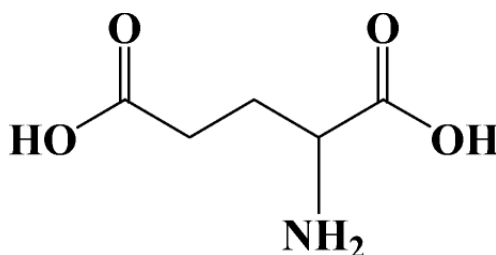


Εικ.3.43: a) Εικόνα ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) από επιφάνεια δείγματος κράματος AA4972 μετά από 37 ώρες εμβάπτισης σε 499 ppm CeCl₂, b) Λεπτομέρεια της νησίδας που παρατηρείται στην εικόνα (a) σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. (Bethencourt, 1998)

Από τη μελέτη αποδεικνύεται ότι τα άλατα των λανθανίδων και ιδιαίτερα το χλωριούχο δημήτριο υπόσχονται πολλά ως καθοδικοί αναστολείς ενάντια στη διάβρωση κραμάτων αλουμινίου και συνεπώς μπορούν να αντικαταστήσουν τους συμβατικούς αναστολείς, όντας φιλικό προς το περιβάλλον και προς τον άνθρωπο. (Bethencourt, 1998)

Συνδυασμός γλουταμινικού οξέος και χλωριούχου δημητρίου

Όπως ήδη αναφέρθηκε, άλατα που περιέχουν χλωριούχο δημήτριο (CeCl_3) παρουσιάζουν καλή αντίσταση στην διάβρωση κραμάτων του αλουμινίου. Επίσης έχει φανεί ότι τα αμινοξέα έχουν πολύ καλή ικανότητα προσρόφησης λόγω των αμινοομάδων και των καρβοξυλομάδων τους. Αρκετές φορές ένας αναστολέας δεν είναι τόσο αποτελεσματικός από μόνος του και για αυτόν τον λόγο αξιοποιούνται συνδυασμοί τους για την αύξηση της αποτελεσματικότητάς τους. Με βάση την παραπάνω ιδέα, προέκυψε η μελέτη του γλουταμινικού οξέος (Εικόνα 3.26) σε συνδυασμό με το δημήτριο ως αναστολέα διάβρωσης κράματος αλουμινίου σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου (3% NaCl). Η χημική σύσταση (wt%) του κράματος αλουμινίου (AA5052) που μελετήθηκε, φαίνεται παρακάτω στον Πίνακα 3.15:

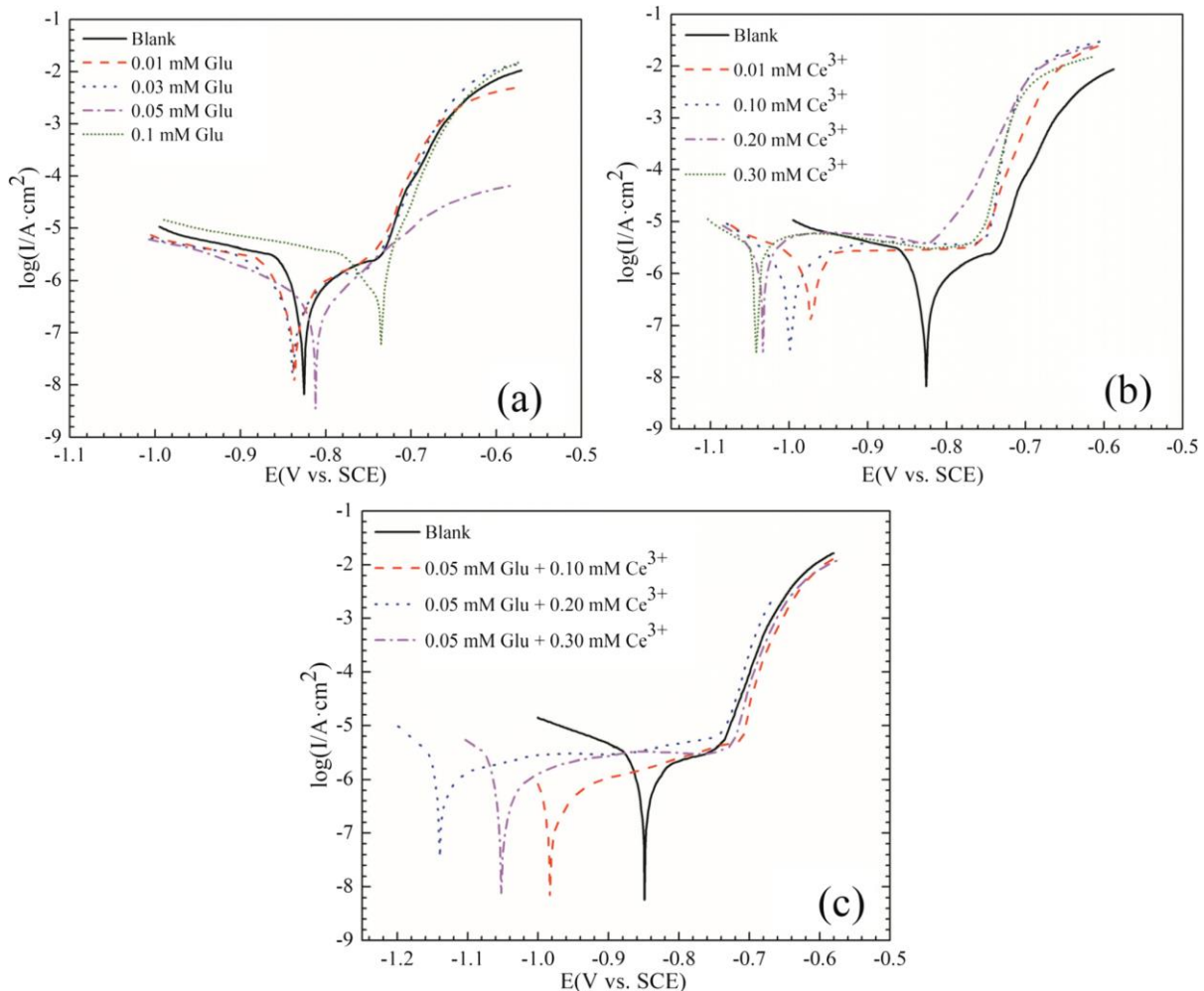


Εικ. 3.44: Η χημική δομή του γλουταμινικού οξέος. (Zhu 2019)

Πίνακας 3.15: Η χημική σύνθεση (%) του κράματος αλουμινίου που μελετήθηκε στην εργασία. (Zhu, 2019)

Al	Κύριο συστατικό
Si	0.06
Cu	0.10
Mg	2.46
Mn	0.06
Zn	0.10
Fe	0.27
Cr	0.19

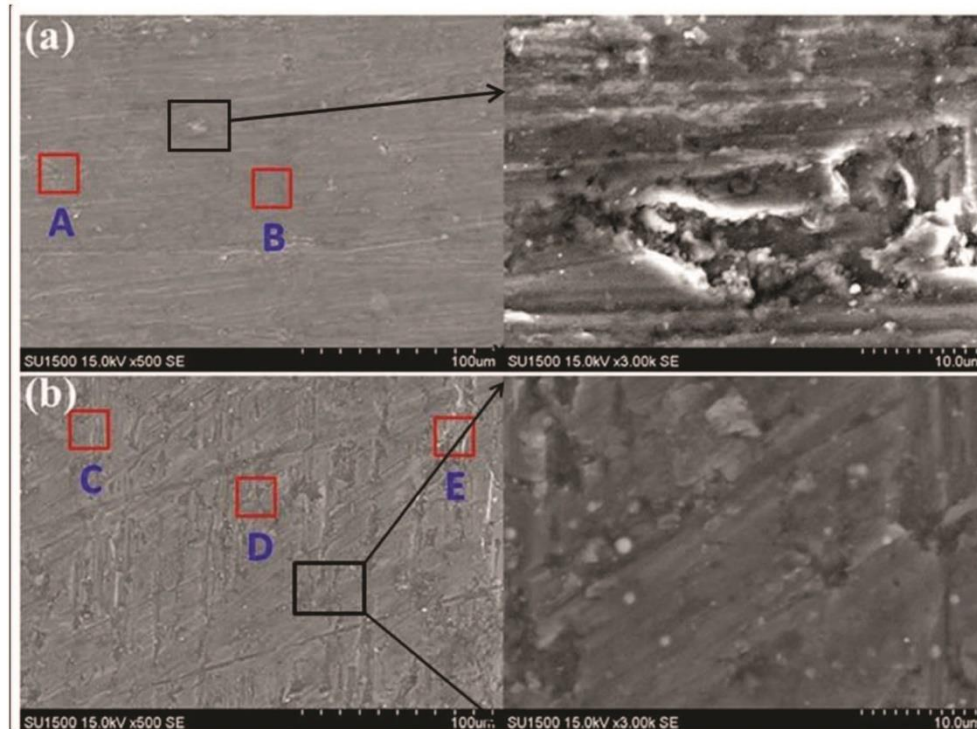
Παρατηρήθηκε ότι μετά τη βύθιση του δοκιμίου στο διάλυμα, τα ιόντα χλωρίου άρχισαν να κατάρτουν το προστατευτικό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου. Ωστόσο, τα μόρια του γλουταμινικού οξέος προσροφήθηκαν στην επιφάνεια του μετάλλου και ανέστειλαν την διάβρωση παρεμποδίζοντας τη μεταφορά φορτίου χωρίς να επηρεάσουν το μηχανισμό της αντίδρασης, όπως έδειξαν οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις (Εικ. 3.45).



Εικ.3.45: Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης του κράματος AA5052 κατά την εμβάπτιση σε διάλυμα 3 wt% NaCl με διαφορετικούς αναστολείς διάβρωσης: (a) Glu; (b) $\text{Ce}(\text{NO})_3$; (c) $\text{Ce}(\text{NO})_3$ + Glu. (Zhu, 2019)

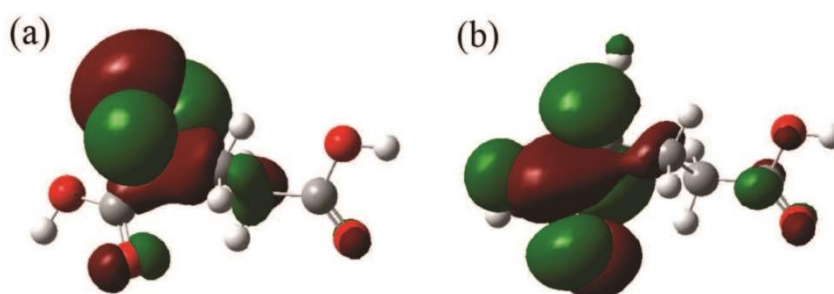
Το δημητρίο συνέβαλλε στη δημιουργία ενός στρώματος προστασίας, σχηματίζοντας οξειδία και εμποδίζοντας τα ιόντα χλωρίου να έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια του μετάλλου. Και στην περίπτωση αυτή παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των μορίων του αναστολέα ο ρυθμός της διάβρωσης μειώνεται. Η αποτελεσματικότητα του δημητρίου και του γλουταμινικού οξέος ξεχωριστά δεν κατάφερε να ξεπεράσει το 55%, ενώ όταν λειτούργησαν συνδυαστικά, η αποτελεσματικότητά τους έφτασε το 94.47%.

Βρέθηκε ότι η αύξηση αυτή οφείλεται στη μεταξύ τους αλληλεπίδραση, όπως επιβεβαίωσαν οι εικόνες της επιφάνειας των δοκιμίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (Εικ.3.46).

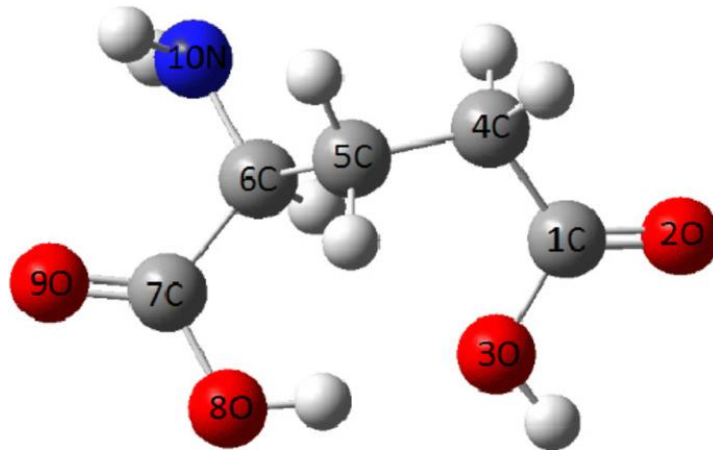


Εικ.3.46: Εικόνες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο δοκιμίων κράματος AA5052 μετά από εμβάπτιση 1 ώρας σε διάλυμα NaCl 3 wt%,
(α) χωρίς και (β) με 0,05 mM Glu + 0,30 mM Ce 3+. (Zhu, 2019)

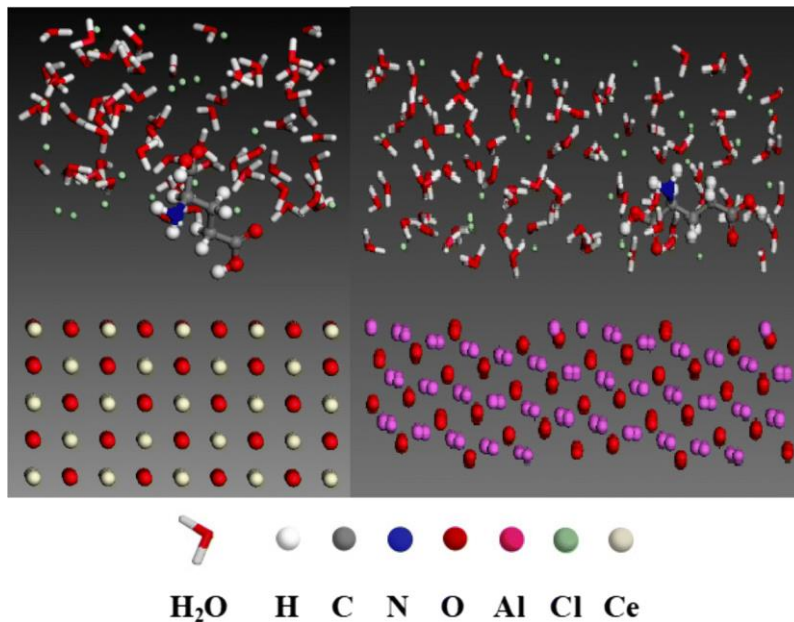
Από τη μελέτη αυτή προκύπτει το συμπέρασμα ότι ο συνδυασμός γλουταμινικού οξέος και ιόντων δημητρίου δημιουργεί ένα σύνθετο στρώμα προστασίας στο μέταλλο, που είναι πυκνότερο και σταθερότερο σε σχέση με εκείνα που θα δημιουργούνταν από τη χρήση κάθε αναστολέα ξεχωριστά, όπως έδειξε η μελέτη με σύγχρονες υπολογιστικές μεθόδους προσομοίωσης (Quantum chemistry calculation and molecular dynamics simulation) (Εικ.3.47-3.49).



Εικ.3.47: Αναπαράσταση των μοριακών τροχιακών του γλουταμινικού οξέος : (α) HOMO; (β) LUMO. (Zhu, 2019)

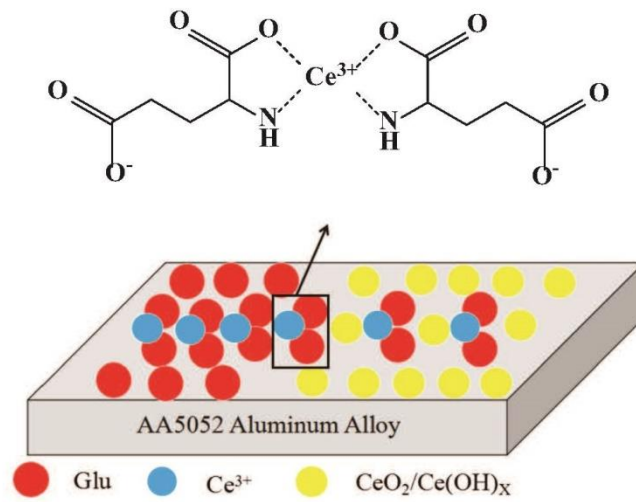


Εικ.3.48: Αναπαράσταση της δομής του γλουταμινικού οξέος -Glu. (Zhu, 2019)



Εικ.3.49: Αναπαράσταση της προσρόφησης του γλουταμινικού οξέος – Glu στην επιφάνεια CeO_2 (110) (a) and Al_2O_3 (111) (b). (Zhu, 2019)

Η σύγχρονη αυτή μελέτη έδειξε ότι ο συνδυασμός των ουσιών που μελετήθηκαν αποτελεί έναν αποτελεσματικό, πράσινο αναστολέα κατά της διάβρωσης του αλουμινίου. Ο μηχανισμός της δράσης τους απεικονίζεται στην Εικ.3.50. (Zhu, 2019)

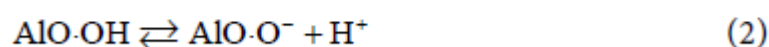
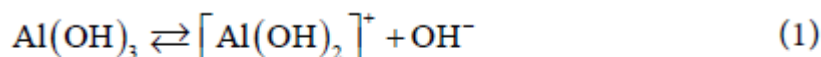


Εικ.3.50: Σχηματική αναπαράσταση του μηχανισμού δράσης γλουταμινικού οξέος και Ce^{3+} σε δοκίμιο από κράμα AA5052 βυθισμένο σε 3 wt% διάλυμα NaCl. (Zhu, 2019)

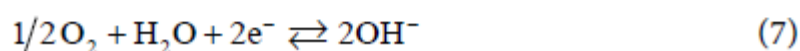
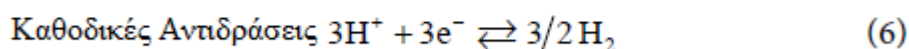
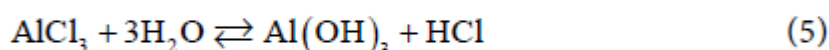
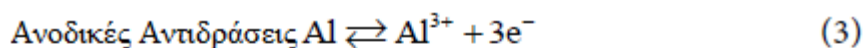
Κεφάλαιο 4: Πειραματικό μέρος

4.1 Εισαγωγή

Από τη μελέτη της βιβλιογραφίας και των αναφορών φάνηκε ότι η χρήση του αλουμινίου και των κραμάτων του παρουσιάζει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον σε πολλές εφαρμογές λόγω των ιδιοτήτων τους. Ιδιαίτερη σημασία έχει το γεγονός ότι το αλουμίνιο υπάρχει σε αφθονία και έχει σχετικά προσιτή τιμή, διαθέτει υψηλή αντοχή σε σχέση με το βάρος του, καθώς και εξαιρετική θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα. Είναι μη τοξικό υλικό, μπορεί να μορφοποιηθεί σε οποιαδήποτε μορφή και είναι 95% ανακυκλώσιμο. Είναι ανθεκτικό στη διάβρωση (εκτός από την περίπτωση που θα εκτεθεί σε έντονα όξινα, αλκαλικά ή χλωριούχα διαλύματα) ως αποτέλεσμα του σχηματισμού ενός στρώματος παθητικού οξειδίου στην επιφάνειά του. Το αλουμίνιο ενυδατώνεται στην επιφάνεια του με δύο διαφορετικούς τρόπους της διάστασης και του ιονισμού. (Pantazopoulou, 2022b)



Σε περίπτωση που αυτή η μεμβράνη καταστραφεί, διαμορφώνει ένα μη επιθετικό περιβάλλον και αν διαλυθεί ή αφαιρεθεί, σε περιβάλλον που είναι όξινο ή αλκαλικό ή σε διάλυμα που περιέχει χλώριο τότε αρχίζει η διάβρωση. Σε ένα διάλυμα χλωρίου τα ιόντα προσελκύονται από την επιφάνεια προσροφώνται και διεισδύουν στο στρώμα του παθητικού οξειδίου σε πολλά σημεία διαλύοντας το με αποτέλεσμα τον σχηματισμό της διάβρωσης διάτρησης. Παρακάτω περιγράφονται ανοδικές και οι καθοδικές αντιδράσεις στο υδατικό περιβάλλον του χλωρίου. (Pantazopoulou, 2022b).



Διάφορες εφαρμογές του αλουμινίου και των κραμάτων του απαντώνται στη ναυπηγική και τις θαλάσσιες κατασκευές, καθώς επίσης στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική βιομηχανία, στη βιομηχανία κατασκευής μηχανημάτων και συσκευών, στη βιομηχανία ηλεκτρονικού εξοπλισμού, κ.λπ. (Tsangaraki, 2010), (Theohari, 2015), (Pantazopoulou, 2021).

Με βάση τα παραπάνω είναι προφανές ότι ο έλεγχος της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του είναι εξαιρετικής σημασίας από τεχνικής, οικονομικής, περιβαλλοντικής και αισθητικής πλευράς, κι επομένως η χρήση αναστολέων αποτελεί μια σημαντική λύση για την προστασία του αλουμινίου και των κραμάτων του από διάβρωση. Η έρευνα για τους πράσινους αναστολείς διάβρωσης που είναι φιλικό προς το περιβάλλον και δεν περιέχουν τοξικές ουσίες εμφανίζει ολοένα και μεγαλύτερο ενδιαφέρον από ακαδημαϊκή και τεχνολογική - κατασκευαστική άποψη.

Σε αυτά τα πλαίσια αποφασίστηκε στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία να μελετηθεί η δράση μιας φυσικής οργανικής χρωστικής, της Κροκίνης (Crocin), σε σχέση με τη διάβρωση ενός εμπορικού κράματος αλουμινίου (AA1050), σε περιβάλλον ιόντων χλωρίου, που αποτελούν ιδιαίτερα επιβαρυντικό παράγοντα για κατασκευές κοντά ή μέσα στο θαλάσσιο περιβάλλον. Στη συνέχεια, η δράση της Κροκίνης μελετήθηκε και συσχετίστηκε με εκείνη μιας συνθετικής χρωστικής, της Αλφαζουρίνης (Alphazurine), που είχε ήδη μελετηθεί για ανάλογες εφαρμογές (Tsangaraki, 2010), (Theohari, 2015), (Pantazopoulou, 2021). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η συμπεριφορά των δυο οργανικών χρωστικών ουσιών έναντι της διάβρωσης δειγμάτων AA1050 μέσα σε διάλυμα NaCl 0,01M στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η μελέτη βασίστηκε σε μετρήσεις της απώλειας μάζας δοκιμίων από το συγκεκριμένο κράμα, και τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν με τη βοήθεια της παρατήρησης της επιφάνειας των δοκιμίων μέσω της Οπτικής και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι χρωστικές που μελετήθηκαν έδειξαν προστατευτική δράση κατά της διάβρωσης της επιφάνειας αλουμινίου στο διαβρωτικό περιβάλλον που περιέχει χλωροϊόντα.

Τα πειράματα για την εργασία πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας Ναυπηγικών Υλικών του Τμήματος Ναυπηγών Μηχανικών και στο Διατμηματικό Ερευνητικό Εργαστήριο Τεχνολογίας Προηγμένων Υλικών (ΤΕΠΡΥΛ) της Σχολής Μηχανικών του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής.

4.2 Μεθοδολογία και υλικά

Τα υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην εργασία ήταν τα εξής:

Δοκίμια αλουμινίου:

Για την πραγματοποίηση του πειράματος χρησιμοποιήθηκαν 12 δοκίμια (κουπόνια) από ελάσματα του κράματος αλουμινίου AA1050. Τα δοκίμια είχαν τετραγωνική διατομή με διαστάσεις 5cm x5cm και πάχος 1 mm. Η χημική σύσταση (wt.%) του κράματος που χρησιμοποιήθηκε αναφέρεται στον Πίνακα που ακολουθεί:

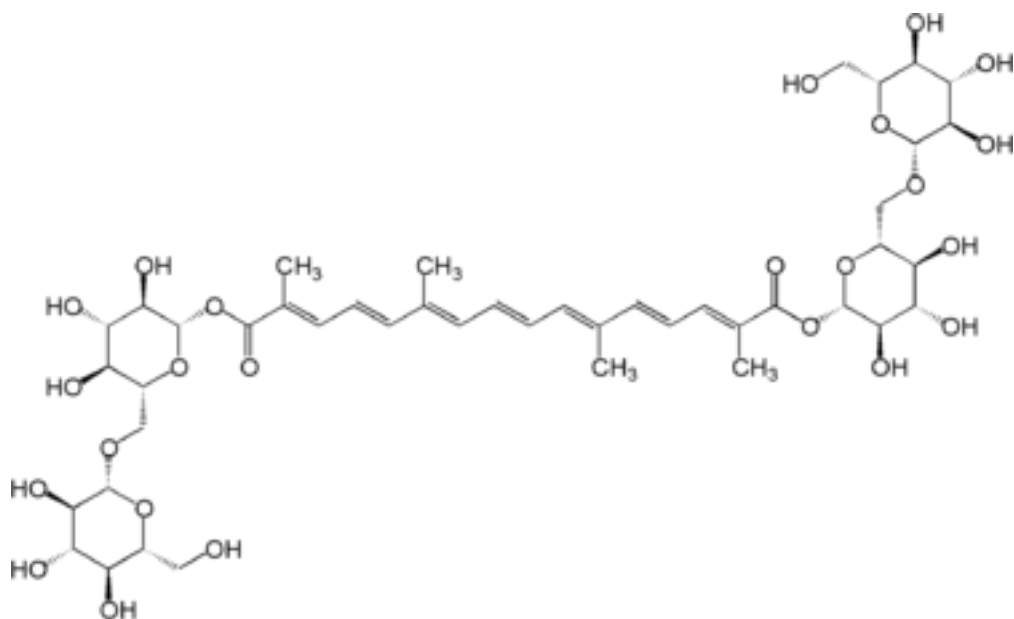
Πίνακας 4.1: Χημική Σύσταση του κράματος (% wt). (Pantazopoulou, 2022b)

Type	Si	Fe	Mn	Mg	Cu	Ti	Cr	Zn	Al
AA1050	0.168	0.245	0.003	0.001	0.001	0.006	0.002	0.013	balanced

Αναστολείς διάβρωσης:

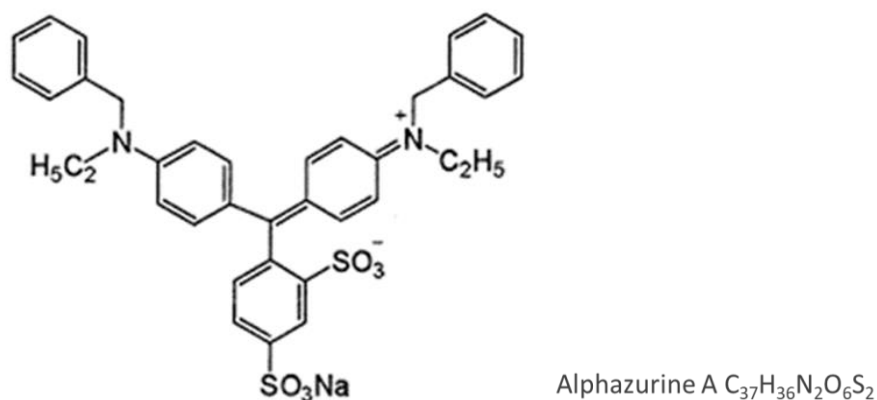
Ως αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω χρωστικές, που προστέθηκαν σε διάλυμα NaCl 0,01M:

1. Η Κροκίνη έχει την ονομασία Crocin (Natural Yellow 6, C.I. 75100, Mr 976,96) και αποτελεί μια φυσική χρωστική που ανήκει στην οικογένεια των καροτενοειδών. (Εικ.4.3). Χρησιμοποιείται στη βιομηχανία τροφίμων και κλωστοϋφαντουργίας ως χρωστική ύλη, στη φαρμακοβιομηχανία ως αντιοξειδωτικό, αλλά και ως συμπλήρωμα διατροφής. Πρόσφατα, μελετήθηκε ως αναστολέας κατά της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του, ενώ ιδιαίτερο ρόλο φάνηκε να παίζει η χημική δομή του μορίου της, όπως έδειξε πρόσφατη μελέτη με σύγχρονες υπολογιστικές μεθόδους (Pantazopoulou, 2022c).



Εικ. 4.1: Η χημική δομή της Κροκίνης.

2. Η συνθετική χρωστική Αλφαζουρίνη, με την ονομασία Alphazurine A (Acid Blue 7, C.I. 42080, Mr 690,82), η οποία ανήκει στην οικογένεια των χρωστικών τριφαινυλομεθανίου και έχει επιδείξει προστατευτική αντιοξειδωτική δράση έναντι της διάβρωσης του αλουμινίου (Εικ.4.2) (Theohari, 2015), (Pantazopoulou, 2021).



Εικ.4.2: Η χημική δομή της Αλφαζουρίνης

Στην εργασία αυτή, οι χρωστικές προστέθηκαν στο διάλυμα χλωριούχου νατρίου σε συγκέντρωση που αναφέρεται στον Πίνακα 4.2, που ακολουθεί:

Πίνακας 4.2: Τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στο πείραμα της εργασίας

Διάλυμα	Σύνθεση διαλυμάτων	Συμβολισμός διαλυμάτων
Διάλυμα αναφοράς	NaCl 0,01 M	R
Διάλυμα αναφοράς με την προσθήκη Κροκίνης	NaCl 0,01 M + CR 1,25 mM	R+CR
Διάλυμα αναφοράς με την προσθήκη Αλφαζουρίνης	NaCl 0,01 M + AZ 1,25 mM	R+AZ

Πειραματική διαδικασία:

Τα δοκίμια καθαρίστηκαν με ακετόνη, ξεπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, στέγνωσαν σε ρεύμα ψυχρού αέρα και φυλάχτηκαν σε ξηραντήρα μέχρι τη χρήση τους. Στη συνέχεια, τα δοκίμια μετά την αρίθμησή τους ζυγίστηκαν και εμβάπτιστηκαν για εννέα (9) εβδομάδες σε ξεχωριστά δοχεία που περιείχαν διαλύματα χλωριούχου νατρίου με και χωρίς την προσθήκη των αναστολέων διάβρωσης, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε κάθε δοχείο τοποθετήθηκαν 4 δοκίμια και υπολογίστηκαν οι Μέσοι Όροι.

Ανά εβδομάδα, τα δοκίμια απομακρύνονταν από το διάλυμα εμβάπτισης, ξεπλένονταν με νερό του δικτύου και με απιονισμένο νερό. Άλλη σειρά δειγμάτων καθαρίζονταν με νιτρικό οξύ για να απομακρυνθούν τα προϊόντα διάβρωσης, και αφού ξεπλένονταν ξανά με απιονισμένο νερό, στέγνωσαν και ζυγίζονταν για να καταγραφεί η τελική μάζα τους, σύμφωνα με το πρότυπο ISO 8407.

Μετά τα πειράματα για τον προσδιορισμό της απώλειας μάζας των δοκιμίων, ακολούθησε η παρατήρηση της επιφάνειάς τους με τη βοήθεια του Οπτικού Μικροσκοπίου και Στερεομικροσκόπιο (SEM JEOL JSM-6510 LV - EDAX (Oxford Instruments, 10mm² Silicon Drift Detector-x-act) του Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας & Μικροανάλυσης, του Τμήματος Συντήρησης Αρχαιοτήτων και Έργων Τέχνης, της Σχολής Εφαρμοσμένων Τεχνών και Πολιτισμού, του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής. Παρακάτω παρατίθεται ορισμένες εικόνες από την πειραματική διαδικασία που περιγράφεται παραπάνω. (Εικ.4.3-4.6)



Εικ.4.3: Ο αναλυτικός ζυγός με τον οποίο πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις μάζας των δοκιμίων.



Εικ.4.4: Τα δοχεία με τα διαλύματα, όπου πραγματοποιήθηκε η εμφάνιση των δοκιμίων αλουμινίου.



Εικ.4.5: Τα δοχεία με τα δοκίμια για τον προσδιορισμό της απώλειας μάζας.



Εικ.4.6: Δοχεία με τα διαλύματα καθαρισμού των δοκιμίων.

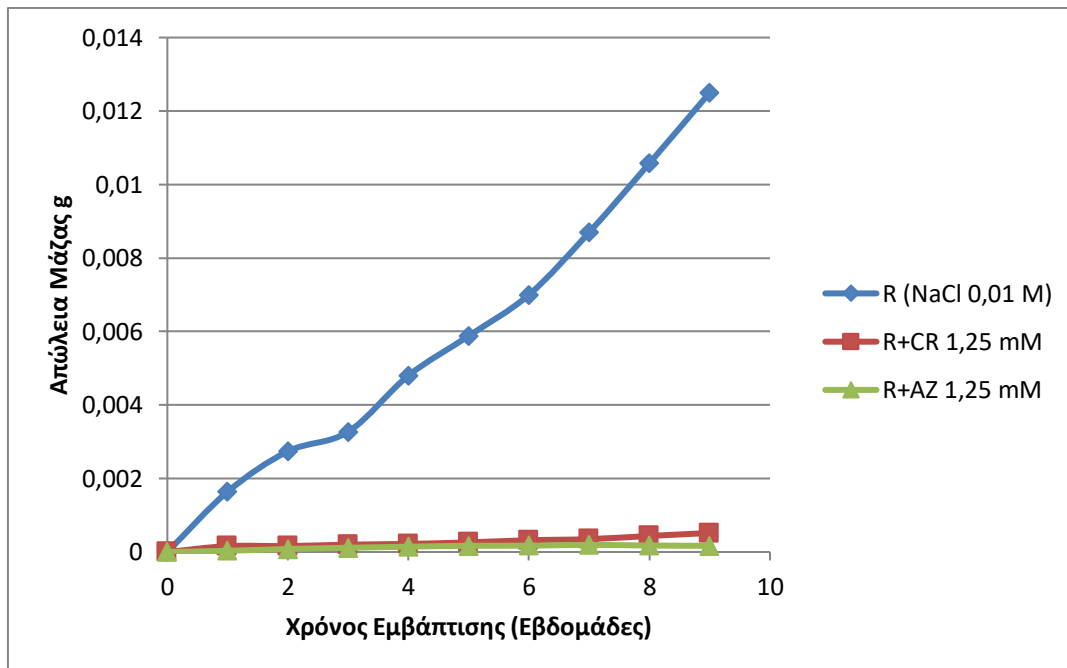
4.3 Μετρήσεις και αποτελέσματα

Για τη μελέτη του ρυθμού της αντίδρασης διάβρωσης χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των μετρήσεων της απώλειας μάζας των δοκιμίων μετά την εμφύσηση τους στα διαλύματα με το διαβρωτικό μέσο, με και χωρίς την παρουσία των αναστολέων διάβρωσης, όπως καταγράφονται στον Πίνακα 4.3.

Πίνακας 4.3. Μεταβολή της απώλειας μάζας (g) των δοκιμίων αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο εμφύσησης (εβδομάδες) στα διαλύματα R, R+Crocic, R+Alphazurine.

Απώλεια μάζας (g) στο διάλυμα αναφοράς με την προσθήκη διαλυμάτων			
Χρόνος εμφύσησης (εβδομάδες)	R (NaCl 0,01M)	Κροκίνης R+CR 1,25 mM	Αλφαζουρίνης R+AZ 1,25 mM
0	0	0	0
1	0,00164	1,6E-4	3,27E-5
2	0,00274	1,61E-4	8,14E-5
3	0,00327	2E-4	1,146E-4
4	0,0048	2,2E-4	1,445E-4
5	0,00588	2,619E-4	1,692E-4
6	0,007	3,2E-4	1,718E-4
7	0,0087	3,5E-4	1,939E-4
8	0,01058	4,365E-4	1,748E-4
9	0,0125	5,18E-4	1,692E-4

Στη συνέχεια, με τη βοήθεια των δεδομένων του Πίνακα 4.3 κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα, που περιγράφουν παραστατικά το ρυθμό μεταβολής της απώλειας μάζας των δοκιμίων που εκτέθηκαν στο διαβρωτικό περιβάλλον των χλωροϊόντων, απουσία ή παρουσία των αναστολέων. Έγινε προσομοίωση της καμπύλης αναφοράς (R) σύμφωνα με το γραμμικό και το παραβολικό μοντέλο και υπολογίστηκαν οι μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν το φαινόμενο (Πίνακες 4.4 και 4.5).



Διάγραμμα 1: Μεταβολή της απώλειας μάζας των δοκιμίων αλουμινίου σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης στα διαλύματα R, R+Crocicn, R+Alphazurine. με την βοήθεια του προγράμματος excel.

Πίνακας 4.4. Μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της διάβρωσης για τις καμπύλες του διαγράμματος 1 σύμφωνα με το γραμμικό μοντέλο

Διάλυμα	Συνάρτηση	R^2
R (NaCl 0,01M)	$y = 0,00132x - 2,11 * 10^{-4}$	0.9919
R+CR 1,25 mM	$y = 4,81 * 10^{-5}x + 4,61 * 10^{-5}$	0.9732
R+AZ 1,25 mM	$y = 1,98 * 10^{-5}x + 3,58 * 10^{-5}$	0.9034

Πίνακας 4.5. Μαθηματικές σχέσεις που περιγράφουν το φαινόμενο της διάβρωσης για τις καμπύλες του διαγράμματος 1 σύμφωνα με το παραβολικό μοντέλο

Διάλυμα	Συνάρτηση	R ²
R (NaCl 0,01M)	$y = 5,48 * 10^{-5}x^2 + 8,23 * 10^{-4}x + 4,46 * 10^{-4}$	0.9949
R+CR 1,25 mM	$y = 1,14 * 10^{-6}x^2 + 3,79 * 10^{-5}x + 5,98 * 10^{-5}$	0.9505
R+AZ 1,25 mM	$y = -3,63 * 10^{-6}x^2 + 5,25 * 10^5x - 7,74 * 10^5$	0.9909

Μετά την επεξεργασία των καμπυλών που περιγράφουν το φαινόμενο της απώλειας μάζας σε συνάρτηση με το χρόνο εμβάπτισης στο διαβρωτικό περιβάλλον αναφοράς (R), όπως φαίνεται και στα διαγράμματα, αποδεικνύεται ότι ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων ακολουθεί το παραβολικό μοντέλο για την περίπτωση του διαλύματος αναφοράς R (NaCl 0,01M), και του διαλύματος R+AZ 1,25 mM ενώ το γραμμικό μοντέλο περιγράφει καλύτερα το φαινόμενο για την περίπτωση του διαλύματος R+CR 1,25 mM, σύμφωνα με τους υπολογισμούς των συντελεστών συσχέτισης R², όπως φαίνεται στους Πίνακες 4.4 και 4.5. Πιθανά η διαφοροποίηση αυτή να οφείλεται στον διαφορετικό μηχανισμό δράσης των αναστολέων σε σχέση με το φαινόμενο που παρατηρείται χωρίς την παρουσία τους, φαινόμενο το οποίο απαιτεί περαιτέρω μελέτη για να διευκρινιστεί πλήρως.

Από τα διαγράμματα φαίνεται καθαρά ότι στην περίπτωση όπου στο διάλυμα προστίθεται αναστολέας, η απώλεια μάζας ελαχιστοποιείται και σχεδόν εξαλείφεται, γεγονός που αποδεικνύει τη θετική δράση των δυο οργανικών χρωστικών ουσιών ως αναστολέων της διάβρωσης του αλουμινίου.

Στη συνέχεια, υπολογίστηκε ο ρυθμός διάβρωσης των δοκιμίων από τη σχέση:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m(g)}{S(cm^2) \cdot t(h)}$$

όπου S η επιφάνεια των δοκιμίων (5cm x 5cm x 2 όψεις=50cm²) και ο χρόνος δοκιμασίας (t=9εβδομάδες x 7μέρες x 24ώρες)

Για το διάλυμα χωρίς αναστολέα προκύπτει:

$$v_{corr,R} = \frac{0,0125}{50 \times 1512} = 1,65E-07 \frac{g}{cm^2 \cdot h}$$

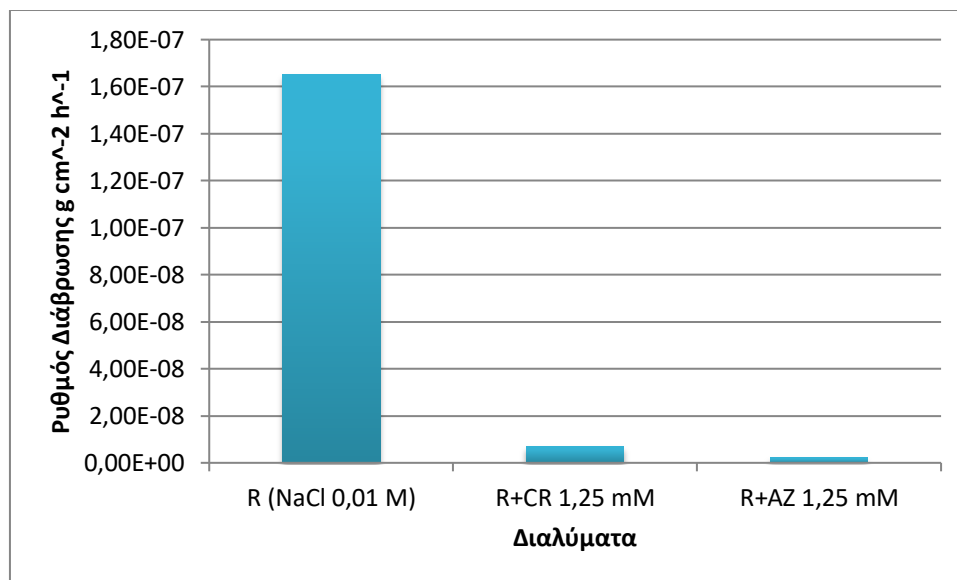
Για το διάλυμα της Κροκίνης προκύπτει:

$$v_{corr,CR} = \frac{0,000518}{50 \times 1512} = 6,85E-9 \frac{g}{cm^2 \cdot h}$$

Για το διάλυμα της Αλφαζουρίνης προκύπτει:

$$v_{corr,AZ} = \frac{0,0001692}{50 \times 1512} = 2,23E-9 \frac{g}{cm^2 \cdot h}$$

Με βάση αυτούς τους υπολογισμούς προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα:



Διάγραμμα 2. Ρυθμός διάβρωσης των δοκιμών αλουμινίου στα διαλύματα R, R+ Crocin, R+ Alphazurine κατά την εμφάνιση για χρόνο 9 εβδομάδων.

Τέλος, υπολογίστηκε η % αποτελεσματικότητα της δράσης των δυο αναστολέων με βάση τη σχέση:

$$n\% = \frac{\Delta m_{unin} - \Delta m_{in}}{\Delta m_{unin}} \times 100$$

όπου Δm_{unin} είναι η απώλεια μάζας στο διάλυμα αναφοράς (χωρίς αναστολέα)

Και Δm_{in} είναι η απώλεια μάζας στα διαλύματα μετά την προσθήκη αναστολέα

Για το διάλυμα με προσθήκη Κροκίνης προκύπτει ότι:

$$n\% = \frac{0,0125 - 0,000518}{0,0125} = 0,95856 = 95,85\%$$

Για το διάλυμα με προσθήκη Αλφαζουρίνης προκύπτει ότι:

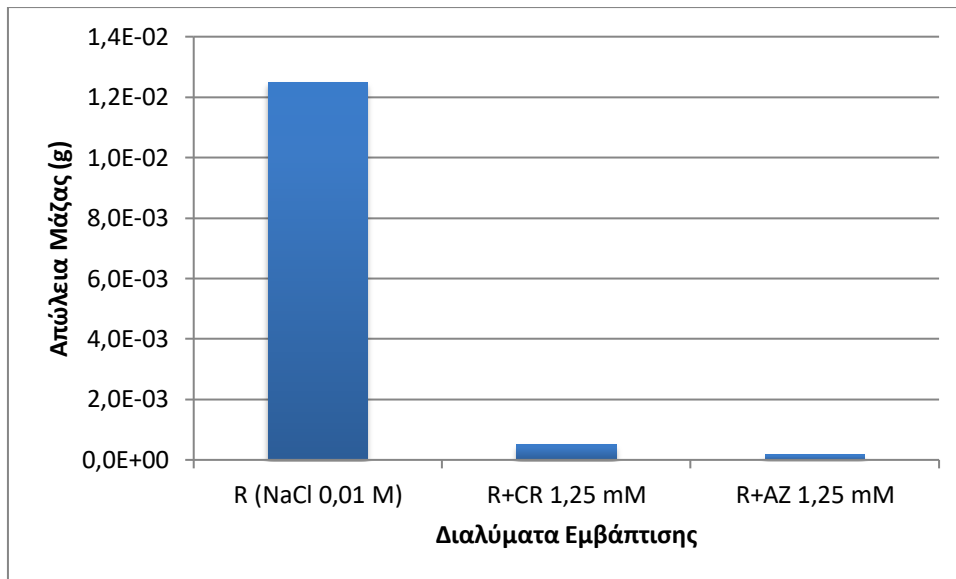
$$n\% = \frac{0,0125 - 0,0001692}{0,0125} = 0,986464 = 98,65\%$$

Τα αποτελέσματα των υπολογισμών αυτών καταγράφηκαν στον παρακάτω συνοπτικό Πίνακα 4.6:

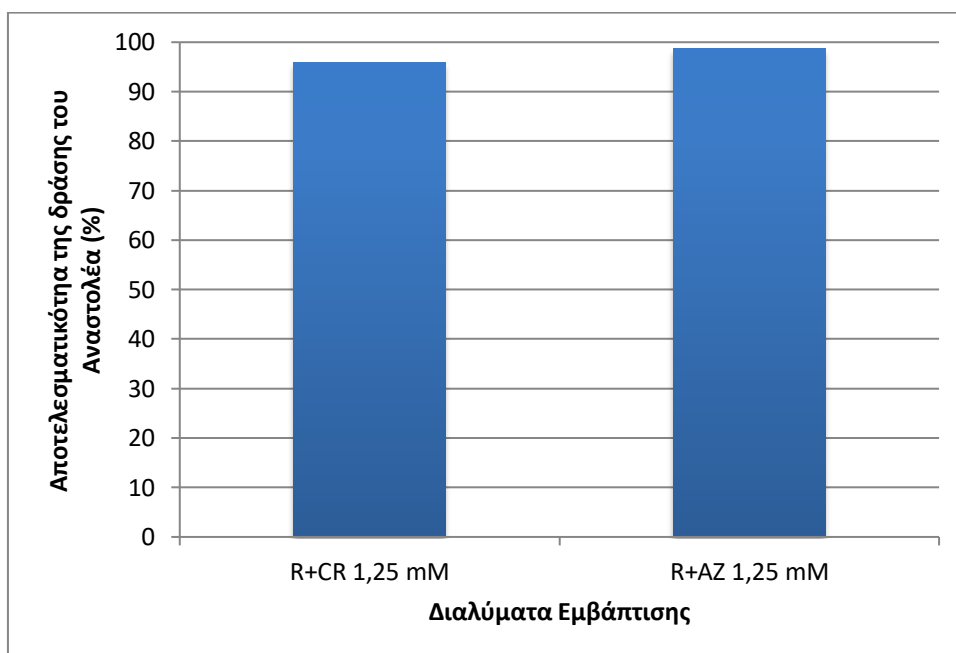
Πίνακας 4.6. Μεταβολή της συνολικής απώλειας μάζας των δοκιμίων αλουμινίου στα διαλύματα R, R+Crocic, R+Alphazurine και οι τιμές της αποτελεσματικότητας (%) των αναστολέων διάβρωσης μετά από εμφύσηση για εννέα (9) εβδομάδες.

Διάλυμα εμφύσησης	Συνολική απώλεια μάζας (g) μετά από εννέα (9) εβδομάδες	Αποτελεσματικότητα της δράσης του αναστολέα %
R	0,0125	-
R+CR	5,18E-4	95,85
R+AZ	1,692E-4	98,65

Ακολούθησε η κατασκευή του επόμενου Διαγράμματος για την σύγκριση της δράσης των αναστολέων διάβρωσης σε σχέση με το διάλυμα αναφοράς. Στο διάγραμμα περιγράφεται η απώλεια μάζας των δοκιμίων μετά από χρόνο εμφύσησης 9 εβδομάδων στα διαλύματα.



Διάγραμμα 3. Συνολική απώλεια μάζας των δοκιμίων αλουμινίου στα διαλύματα R, R+Crocin, R+Alphazurine κατά την εμβάπτιση στα διαλύματα για χρόνο 9 εβδομάδων.



Διάγραμμα 4. Αποτελεσματικότητα της δράσης του αναστολέα % στα διαλύματα R, R+Crocin, R+Alphazurine κατά τη δοκιμασία διάβρωσης για χρόνο 9 εβδομάδων.

Τα διαγράμματα έδειξαν ότι η δράση της Κροκίνης ως αναστολέας της διάβρωσης του αλουμινίου είναι αποτελεσματική και μάλιστα ότι η ουσία αυτή δρα σχεδόν εξίσου αποτελεσματικά με την Αλφαζουρίνη, προστατεύοντας την επιφάνεια του αλουμινίου από την επιθετική δράση των ιόντων χλωρίου. Αυτό έδειξαν οι μετρήσεις της απώλειας μάζας των δοκιμίων αλλά και τα αποτελέσματα της μαθηματικής επεξεργασίας τους και ο υπολογισμός των μαθηματικών μοντέλων που

περιγράφουν την απώλεια μάζας στα επιθετικά διαλύματα παρουσία των οργανικών ουσιών. Τα αποτελέσματα επιβεβαιώθηκαν από τον υπολογισμό του ρυθμού διάβρωσης των δοκιμίων.

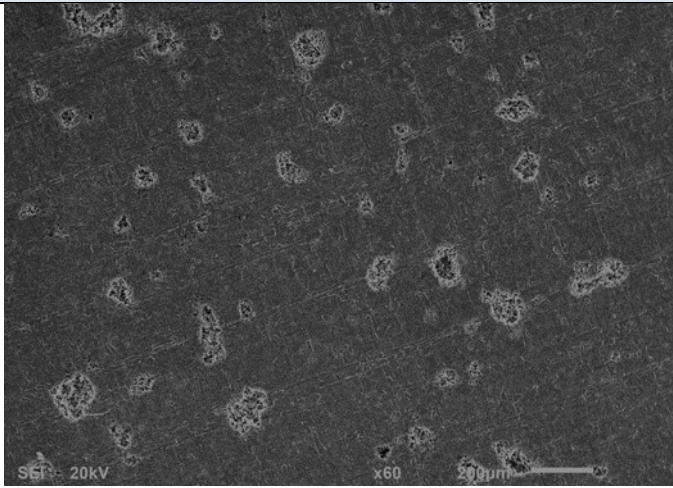
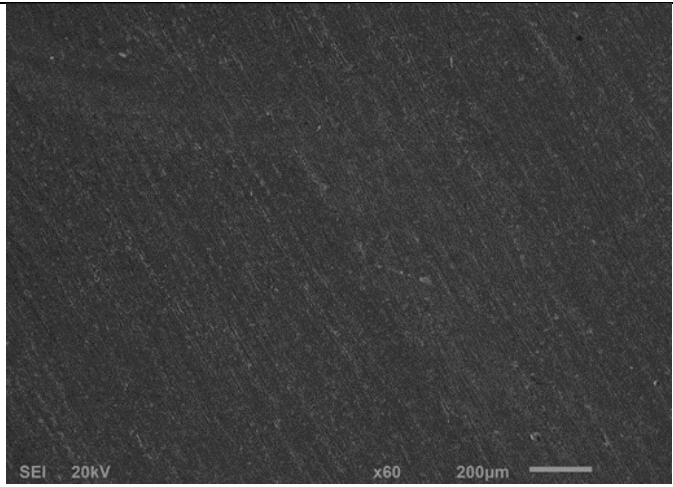
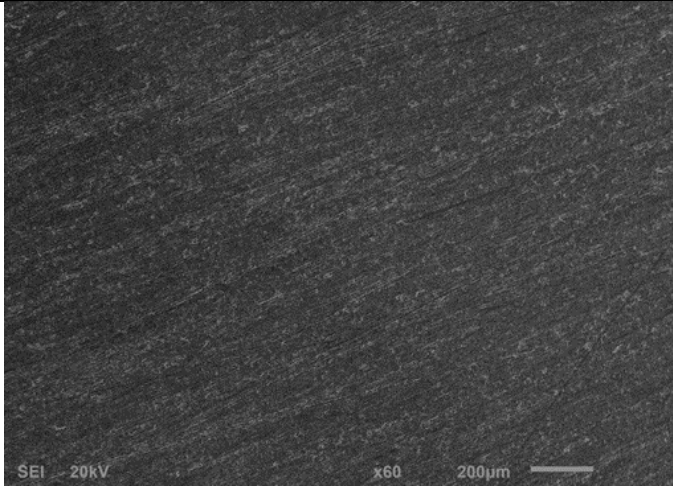
Για την καλύτερη κατανόηση της δράσης των οργανικών χρωστικών ουσιών, ακολούθησε παρατήρηση και φωτογράφιση της επιφάνειας των δοκιμίων (Εικ. 4.7).



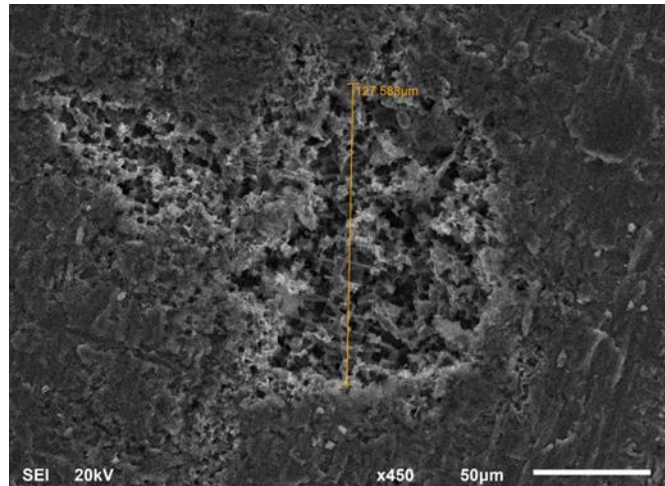
Εικ.4.7: Δοκίμια μετά από εμβάπτιση σε: διάλυμα αναφοράς (I), σε διάλυμα Κροκίνης (II), σε διάλυμα Αλφαζουρίνης (III) μετά τον καθαρισμό τους με νερό (αριστερά) ή με οξύ (δεξιά).

Η πρώτη φωτογραφία δείχνει την κάλυψη της επιφάνειας του δοκιμίου με προϊόντα διάβρωσης όταν αυτό εκτέθηκε στο διάλυμα αναφοράς, που δεν υπάρχουν στην περίπτωση της προσθήκης του αναστολέα (Κροκίνη) σε αυτό. Στη δεύτερη φωτογραφία, το δείγμα είναι καθαρό, απαλλαγμένο από σημάδια διάβρωσης, όπως ελαττώματα και οπές και διατηρεί τη μεταλλική του λάμψη, αποδεικνύοντας με απλή οπτική παρατήρηση της θετική δράση της Κροκίνης, ως αναστολέα της διάβρωσης.

Στη συνέχεια, η επιφάνεια των δοκιμίων εξετάστηκε αναλυτικά και αποτυπώθηκε σε μικροφωτογραφίες που ελήφθησαν με το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (Εικ.4.8-4.9).

Διάλυμα εμβάπτισης	Μικροφωτογραφίες της επιφάνειας των δοκιμίων από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε μεγέθυνση X 60	
R		
R+CR		
R+AZ		

Εικ.4.8: Μικροφωτογραφίες της επιφάνειας των δοκιμίων αλουμινίου μετά από την εμβάπτιση στα διαλύματα R, R+Crocin, R+Alphazurine σε μεγέθυνση X60. (Pantazopoulou, 2022)

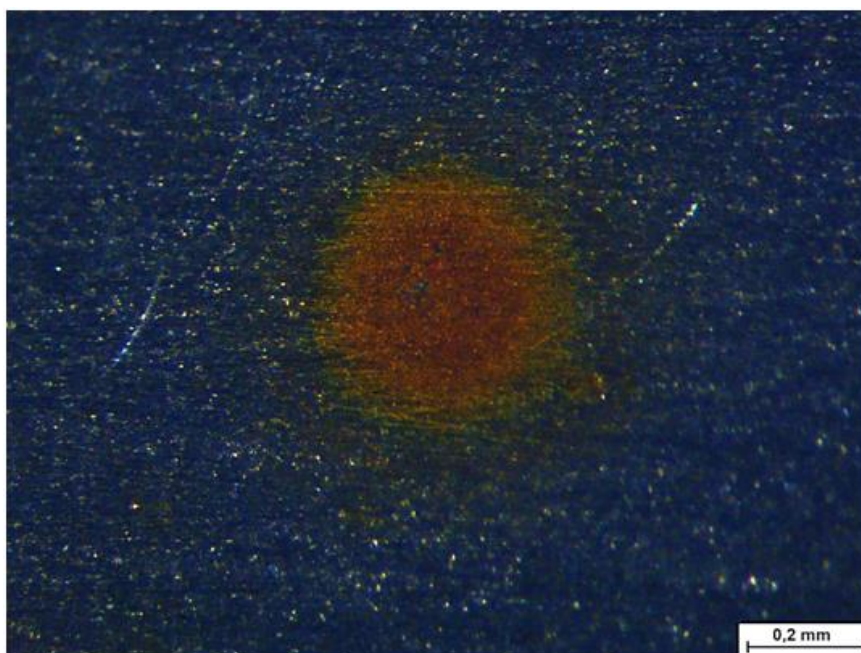


Εικ.4.9: Μικροφωτογραφία από σημείο προσβολής στην επιφάνεια δοκιμίου του αλουμινίου μετά από την δοκιμασία διάβρωσης στο διάλυμα R σε μεγέθυνση X450.

Η παρατήρηση της επιφάνειας των δοκιμίων που εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα χλωριούχου νατρίου χωρίς την προσθήκη αναστολέα αποκαλύπτει αρκετά σημάδια διάβρωσης κυρίως με τη μορφή της τοπικής προσβολής (διάβρωση οπών), όπως ενδεικτικά παρουσιάζεται στην Εικ.4.9, όπου η διάμετρος της οπής μετρήθηκε να είναι μεγαλύτερη των 127 μm.

Στην περίπτωση όπου στο διάλυμα εμβάπτισης προστέθηκε Κροκίνη, η επιφάνεια του δοκιμίου εμφανίζεται ομοιόμορφη, και χωρίς σημάδια προσβολής. Η επιφάνεια είναι εξίσου σε καλή κατάσταση με την επιφάνεια του δοκιμίου που εμβαπτίστηκε στο διαβρωτικό διάλυμα με την προσθήκη της Αλφαζουρίνης (Pantazopoulou, 2021).

Τέλος, η επιφάνεια των δοκιμίων εξετάστηκε με το Στερεοσκόπιο, για την παρατήρηση της μορφολογίας της επιφάνειας και ειδικά στα σημεία, όπου είχε εντοπιστεί με την οπτική παρατήρηση, η παραμονή της Κροκίνης με το χαρακτηριστικό έντονο χρώμα της, όπως φαίνεται στην εικόνα που ακολουθεί (Εικ.4.10).



Εικ.4.10: Κροκίνη (έντονο πορτοκαλί χρώμα) σε σημείο της επιφάνειας των δειγμάτων AA1050 που έχει υποστεί διάβρωση.

4.4 Βασικά συμπεράσματα από την πειραματική διαδικασία:

- Η προσθήκη των δυο αναστολέων που εξετάστηκαν, δηλαδή της φυσικής χρωστικής Κροκίνης και της συνθετικής χρωστικής Αλφαζουρίνης στο διαβρωτικό διάλυμα του χλωριούχου νατρίου, έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της απώλειας μάζας των δοκιμίων του αλουμινίου.
- Οι μετρήσεις της απώλειας μάζας των δοκιμίων έδειξαν ότι η παρουσία της Κροκίνης προστατεύει την επιφάνεια των δοκιμίων αλουμινίου σε ποσοστό >95% (σε σχέση με το διάλυμα αναφοράς) και μάλιστα σε ανάλογο βαθμό με την Αλφαζουρίνη (> 98%).
- Η προστατευτική δράση των δυο αναστολέων, που μελετήθηκαν, αποδείχθηκε επίσης με την οπτική και μικροσκοπική παρατήρηση της επιφάνειας των δοκιμίων, που εκτέθηκαν στο διαβρωτικό περιβάλλον. Τα μόρια της Κροκίνης φάνηκε να προσκολλώνται σε σημεία διάβρωσης της επιφάνειας του αλουμινίου/οξειδίου του αλουμινίου συντελώντας στην προστασία της.
- Η φυσική χρωστική Κροκίνη αποδείχθηκε ότι είναι ένας αποτελεσματικός πράσινος αναστολέας που μπορεί να προστατεύσει την επιφάνεια του αλουμινίου από τη διάβρωση όταν εκτεθεί στο διαβρωτικό περιβάλλον των χλωροϊόντων.

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα – Προοπτικές για μελλοντική έρευνα με τη χρήση αναστολέων φιλικών προς το περιβάλλον

Οι φιλικοί προς το περιβάλλον αναστολείς της διάβρωσης αποδεικνύονται πολλά υποσχόμενοι και αποτελεσματικοί σε μεγάλο βαθμό σε σύγκριση με τους συμβατικούς. Ωστόσο σε πολλές μελέτες δεν διευκρινίζεται πλήρως και δεν περιγράφεται λεπτομερώς ο μηχανισμός δράσης τους, οπότε υπάρχει έντονη ανάγκη για πιο εξειδικευμένη μελέτη των πράσινων αναστολέων κατά της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του. Υπάρχει επίσης ανάγκη για περαιτέρω έρευνα ως προς την τοξικότητα και τον βαθμό βιοαποικοδομησιμότητας των αναστολέων αυτών. Πρόκληση αποτελεί για τους ερευνητές η σε βάθος διερεύνηση και περιγραφή του τρόπου δράσης των ενεργών τους συστατικών, καθώς και η κατηγοριοποίηση τους.

Από τις μελέτες των φιλικών προς το περιβάλλον αναστολέων, έχει φανεί ότι φυσικά προϊόντα και παράγωγά τους, που διαθέτουν κατάλληλη δομή, μπορούν να είναι αποτελεσματικοί αναστολείς της διάβρωσης του αλουμινίου και των κραμάτων του. Η αποτελεσματικότητα της δράσης τους εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, με κυριότερους τη χημική δομή, τη συγκέντρωση, το μοριακό βάρος του αναστολέα, τη σύσταση και την ποιότητα του κράματος, το είδος του διαβρωτικού περιβάλλοντος και τέλος τη θερμοκρασία. Οι παράγοντες αυτοί αξίζει να μελετηθούν περαιτέρω ξεχωριστά ή σε συνδυασμό μεταξύ τους, καθώς αποδεικνύεται ότι οι πράσινοι αναστολείς είναι σκόπιμο να χρησιμοποιούνται, καθώς αποδεικνύεται ότι μπορούν να ικανοποιούν τις απαιτήσεις των εφαρμογών για τις οποίες προορίζονται. Ο μηχανισμός δράσης τους εμφανίζει πολλά κοινά σημεία σε πολλές περιπτώσεις, αλλά υπάρχουν και ορισμένες διαφοροποιήσεις, που οφείλονται στα ενεργά τους συστατικά. Για το λόγο αυτό απαιτείται να γίνουν επιπλέον μελέτες γιατί ο μηχανισμός δράσης τους δεν είναι επαρκώς διευκρινισμένος. Η χρήση υπολογιστικών εργαλείων και μεθόδων προσομοίωσης για τη μελέτη της χημικής δομής και των μηχανισμών της δράσης των πράσινων αναστολέων θα συμβάλλουν στην αύξηση της χρήσης τους, και επομένως, στην εξοικονόμηση πόρων, στην προστασία του ανθρώπου και του περιβάλλοντος.

Βιβλιογραφία

Αλμπανάκης Κ. (2007). "Φυσικοχημικά Χαρακτηριστικά Νερού" Σημειώσεις από Παραδόσεις μαθήματος, Εκδ. ΑΠΘ. Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 16/01/2023: <http://www.geo.auth.gr/courses>.

Γεωργίου Φ. (2021). "Δάφνη η ευγενής και τα οφέλη της για την Υγεία". Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 2/02/2023: <https://www.fedongeorgiou.blog>.

Δασενάκης, Ε., Καραβόλτσος, Σ., Λαδάκης, Ε., & Παρασκευοπούλου, Β. (2015). "Χημική ωκεανογραφία" [Προπτυχιακό εγχειρίδιο]. Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις. <https://hdl.handle.net/11419/4683>.

Λεκάτου Α. Γ. (2022). "Διάβρωση και προστασία των Μετάλλων". Εκδόσεις Τζιόλα.

Μεκερίδης Ε. (2010). "Βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων ORMOSIL επιστρώσεων σε κράμα αργιλίου 2024-T3 με την χρήση νανοδοχείων $ce - ti$ εμπλουτισμένων με αναστολείς διάβρωσης". Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Επιστημής των Υλικών, Πανεπιστήμιο Πατρών.

Μεντζελόπουλος Γ. (2013). "Χαρακτηριστικές Ιδιότητες". Ελληνική Ένωση Αλουμινίου. Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 19/01/2023: <https://aluminium.org.gr/>.

Μπίκλη Κ. (2013). "Μελετη μεθόδων επιταχυνόμενης γήρανσης και αξιολόγηση οργανικών επικαλύψεων σε υπόστρωμα ναυπηγικού χάλυβα" Διπλωματική Εργασία, Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών, Ε.Μ.Π.

Προσπαθόπουλος Α. (2018). "Ανάπτυξη επικάλυψης νανοσωματιδίων αργύρου (AgNPs) σε κράμα αλουμινίου 6061 και διερεύνηση της αντιδιαβρωτικής προστασίας". Διπλωματική Εργασία, Διατμηματικό Πρόγραμμα, Διεργασίες & Τεχνολογία Προηγμένων Υλικών, Α.Π.Θ.

Χριστοδουλάτος Β. (2021). "Ηλεκτροχημική συμπεριφορά υπερκράματος νικελίου τύπου waspa-loy σε διάλυμα 3.5% κ.β $nacl$. η επίδραση της οξειδωσης σε υψηλή θερμοκρασία" Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών, Ε.Μ.Π.

Abiola O. K., Otaigbe J. O. E., and Kio O. J. (2009). "Gossipium hirsutum L. Extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution". *Corrosion Science*, 51 (8), 1879-1881. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.016>.

Adjima T. (2007). "West African plants, a photo guide". University of Rostock. Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 05/01/2023: http://www.westafricanplants.senckenberg.de/root/index.php?page_id=14&id=2129#image=5252.

Bethencourt M., Botana F.J., Calvino J.J., Marcos M., and Rodriguez - Chacon M.A. (1998). "Lanthanide compounds as environmentally-friendly corrosion inhibitors of aluminium alloys: a review", *Corrosion Science*, 40 (11), 1803–1819. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00077-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00077-8).

McNeil B., Archer D., Giavasis I., Harvey L. (2013). "Microbial Production of Food Ingredients, Enzymes and Nutraceuticals". 494-530. <https://doi.org/10.1533/9780857093547.2.494>.

- Brooks/Cole (2002). "A division of Thomson Learning I Seawater Chemistry". Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης: 19/01/2023: https://rfarawati.kau.edu.sa/Files-/0002674/files/27868_chemistry%20of%20seawater.pdf.
- Charles H.G. (2016). "Marine Microalgae may Help Create Green Fuel, Combat Global Warming and Food Insecurity". *Study*, Cornell University. Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 05/01/2023: <https://desertification.wordpress.com/2016/11/26/marine-microalgae-a-top-candidate-to-combat-global-warming-energy-and-food-insecurity/>.
- Chaubey N., Savita, Qurashi A., Chauhan D. S., and Quraishi M. A. (2021). "Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical Journal of Molecular Liquids". 321. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114385>.
- Davis J.R. (2001). "Aluminum and aluminum Alloys". *Alloying: Understanding the Basics*. 351–416. <https://doi.org/10.1361/autb2001p351>.
- Ebenso E.E., Verma C., Olasunkanmi L.O., Akpan E.D., Verma D.K., Lgaz H., Guo L., Kaya S. and, Quraishi M.A. (2021). "Molecular modelling of compounds used for corrosion inhibition studies: a review". 23, 19987–20027. <https://doi.org/10.1533/9780857093547.2.494>.
- Fayomi O.S.I., and Akande I.G. (2019). "Corrosion Mitigation of Aluminium in 3.65% NaCl Medium Using Hexamine". 23, (5). <https://doi.org/10.1007/s40735-018-0214-4>.
- Fares M., Maayta A. K. and, Al-Qudah M. (2012). "Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution" *Corrosion Science*, 60, 112–117. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2012.04.002>.
- Feyisayo V.A, Akinwamide O.S., Obadele B., Olubambi P.A. (2021). "Comparison study on the corrosion behavior of aluminum alloys in different acidic media". 38, (2) 1040-1043. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.781>.
- Forsyth M, Seter M, Hinton B, Deacon G and Junk P. (2011). "New 'Green' Corrosion Inhibitors Based on Rare Earth Compounds". 64 (6), 812-819. <https://doi.org/10.1071/CH11092>.
- Halambek J., Berković K., and Vorkapić-Furač J. (2013). "Laurus nobilis L. oil as green corrosion inhibitor for aluminium and AA5754 aluminium alloy in 3% NaCl solution". 137 (3), 788–795. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2012.09.066>.
- Hajar H.M., Zulkifli F., Mohd Sabri M. G., and Wan Nik W. B. (2016). "Protection against corrosion of aluminum alloy in marine environment by lawsonia inermis". *p.p.* 5. <https://doi.org/10.1155/2016/4891803>.
- Lai X., Hu J., Ruan T., Zhou J. and Qu J. (2021). "Chitosan derivative corrosion inhibitor for aluminum alloy in sodium chloride solution: A green organic/inorganic hybrid" 265. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118074>.
- McDonald R., Pask J.A. and Fuerstenau D.W. (1964). "Surface Charge of Alumina and Magnesia in Aqueous Media". 47 (10), 516-520. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1964.tb13801.x>.
- Muzathik A.M., Ahmad M.F., Kamales B., and Wan N.W.B. (2012). "Sodium Benzoate As

Corrosion Inhibitor for Aluminum Alloy Aa 7618 in Tropical Seawater". International Conference Kuala Terengganu, Malaysia, 20–22. Reference ID: UMT/FMSM/MARTEC/MTP-107.

Monticelli C. (2018). "Corrosion Inhibitors" Encyclopedia of Interfacial Chemistry. 164–171. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13443-2>.

Wan N.B.W., Sulaiman O., Ayob A.F., Ahmad M.F. and Rahman M.M. (2012). "Marine Extracts as Corrosion Inhibitor for Aluminum in Seawater Applications". 2,(1) 455–458

Novak D., Conner B., Latrash F. (2010). "Advantages of aluminum in Marine Applications". Alcoa Defense, ABS Class. Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 14/11/2022: <https://studylib.net/doc/18049039/advantages-of-aluminum-in-marine-applications>.

NOAA (2012). «World Ocean Atlas 2009». Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο με ημερομηνία ανάκτησης 10/11/2022: https://www.esa.int/ESA_Multimedia/Images/2019/05/Global_seasurface_salinity.

Nzube N., (n.d.). "Statistical study on the corrosion of mild steel in saline mediums" Ανακτήθηκε από διαδικτυακό ιστότοπο, με ημερομηνία ανάκτησης 10/02/2023: <https://www.academia.edu/>.

Oguzie E.E. (2007). "Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by Sansevieria trifasciata extract". *Corrosion Science*. 49 (3), 1527-1539. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.08.009>.

Olakolegan O.D., Owwoeye S.S., Oladimeji E.A. and Sanya O.T. (2020). "Green synthesis of Terminalia Glaucescens Planch (Udi plant roots) extracts as green inhibitor for aluminum (6063) alloy in acidic and marine environment"*J. King Saud Univ. Science*. 32 (2), 1278–1285. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2019.11.010>.

Pantazopoulou P., Theohari S. and Kalogeropoulou S. (2021). "Organic dyes as corrosion inhibitors of commercial AA1050 aluminum alloy in sodium chloride environment", 6th International Virtual Conference of Engineering Against Failure. 349. 8. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202134902017>.

Pantazopoulou, P., Theohari, S. and Kalogeropoulou, S. (2022a). "Crocin as an eco-friendly corrosion inhibitor for aluminum alloys in NaCl solution", Proceedings of 1st International Conference on Sustainable Chemical & Environmental Engineering, pp. 562-567, SUSTENG 2022, Rethymno, Greece, 31 Aug – 4 Sep 2022. ISBN: 978-618-86417-0-9

Pantazopoulou P., Theohari S. and Kalogeropoulou S. (2022b). "Experimental Investigation of Inhibition Efficiency of Crocin for Chloride-Induced Corrosion of Aluminium Alloys". Open Journal of Applied Sciences. 12. 1931-1943. <https://doi.org/10.4236/ojapps.2022.1211134>.

Pantazopoulou P., Kalogeropoulou S., Theohari S., Papamichalis E. and Tzeli D. (2022c). "Evaluation of Crocin as green corrosion inhibitor for aluminium in NaCl solution", Chemical Engineering Communications. <https://doi.org/10.1080/00986445.2022.2147834>.

Raghavendra N. and, Bhat I.J. (2018). "Benevolent Behavior of Arecanut Husk Extracts as Potential Corrosion Inhibitor for Aluminum in both 0.5 M HCl and 0.1 M NaOH Environments". 44, (4).

<https://doi.org/10.1007/s40735-018-0159-7>.

Rosliza R. and, Wan N.W.B. (2010). "Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater". *IO (1)*, 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2009.05.027>.

Sampath M., Abdul A.R., Santhoshkumar T., Jayaseelan C., Vishnu A. K., Bagavan A., Kamaraj C., Elango G., Zahir A. A., Rajakumar G., Velayutham K. (2011). "Lousicidal activity of synthesized silver nanoparticles using Lawsonia inermis leaf aqueous extract against *Pediculus humanus capitis* and *Bovicola ovis*". *III*, 2023–2033. <https://doi.org/10.1007/s00436-011-2667-y>.

Schofield M.J. (2002). "33 - Corrosion". Plant Engineer's Reference Book (Second Edition) 33-1-33-25. <https://doi.org/10.1016/B978-075064452-5/50088-2>.

Shen Y., Dong Y., Yang Y., Li Q., Zhu H., Zhang W., Dong L. and Yin Y. (2020). "Study of pitting corrosion inhibition effect on aluminum alloy in seawater by biomineralized film *Bioelectrochemistry*", 132. <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2019.107408>.

Szklarska-Smialowska Z. (1999). "Pitting corrosion of aluminum". *Corrosion Science*. 41 (9), 1743–1767. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(99\)00012-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(99)00012-8).

Theohari S., Kanta, A., Tsangaraki-Kaplanoglou I. (2015). "Chemical etching of aluminum as a pre-treatment improving the anti-corrosive properties of certain organic compounds", 4th International Conference of Engineering Against Failure (ICEAF IV), Skiathos, Greece.

Tsangaraki-Kaplanoglou, I., Kanta, A., Theohari S. and Ninni V. (2010). "Acid-dyes as corrosion inhibitors for mechanically pretreated aluminum" *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 57 (1), 6-12.

Umoren S.A. and Solomon M.M. (2014). "Recent Developments on the Use of Polymers as Corrosion Inhibitors-A Review" Department of Chemistry, Faculty of Science.8, 39–54. <https://doi.org/10.2174/1874088X01408010039>.

Vargel C., Michel J. and Martin S. (2004). "*Corrosion of aluminum*". (Elsevier Ltd).

Vellaiswamy K., Jeevabharathi V. and Mysamy K.,(2015). "Corrosion of Aluminum and Its Alloys: Forms of Corrosion *ISSN*".05 (05), 2250–3005.

Callister William D., David JR., Rethwisch G. (2016). "Επιστήμη και Τεχνολογία των Υλικών". Εκδόσεις Τζιόλα.

Xhanari K., Finšgar M., Knez H. M., Maver U., Knez Ž. and, Seiti B. (2017). " Green corrosion inhibitors for aluminium and its alloys: A review". 7, 27299–27330. <https://doi.org/10.1039/C7RA03944A>.

Zhu C., Yang H.X., Wang Y.Z., Zhang D.Q., Chen Y. and, Gao L.X. (2019). "Synergistic effect between glutamic acid and rare earth cerium (III) as corrosion inhibitors on AA5052 aluminum alloy in neutral chloride medium". 25, 1395–1406. <https://doi.org/10.1007/s11581-018-2605-4>.

Zulkifli F., Ali N., Yusof M.S.M., Khairul W.M., Rahamathullah R., Isa M.I.N. and Wan N.W.B. (2017). "The effect of concentration of Lawsonia inermis as a corrosion inhibitor for aluminum alloy in seawater". *Advances in Physical Chemistry*. pp.12. <https://doi.org/10.1155/2017/8521623>.