

بررسی علل خوردگی و تخریب قوطی های آلومینیومی آبمیوه

میلاد قمری^۱، علی شکوهی مجد^۲، ساسان ولاشجردی فراهانی^۳، یحیی جافریان^۴

چکیده

قوطی های آلومینیومی تولید شده به منظور نگهداری آبمیوه (آب پرتقال) بعد از طی مراحل تولید، پر شدن، بسته بندی و در نهایت نگهداری در انبار، دچار خوردگی موضعی و در بعضی نواحی سوراخ شدگی ناشی از خوردگی موضعی شده اند. بازرسی چشمی نشان داد قوطی ها عموماً دارای آثار ضربه و فرورفتگی روی بدنه خارجی و لبه های کف قوطی بودند که خوردگی در همین نواحی صورت گرفته بود. برای تعیین جنس قوطی ها از آزمون تعیین ترکیب شیمیایی به روش اسپکترومتری استفاده شد. همچنین برای بررسی خواص مکانیکی از آزمون میکرو سختی سنجی و یکرز استفاده گردید. برای بررسی سطوح خورده شده، بررسی لایه اکسیدی و یکنواختی پوشش داخلی آزمون متالوگرافی انجام پذیرفت. جهت بررسی چسبندگی پوشش داخلی به زیرلایه، آزمون چسبندگی پوشش و تعیین ماهیت آن آزمون تعیین پایه پلیمر روی آن انجام شد. به منظور بررسی بیشتر حفره ها، مطالعات میکروسکوپ الکترونی (SEM) صورت گرفت و جهت شناسایی ماهیت محصولات خوردگی، آنالیز EDS-SEM روی محصولات خوردگی انجام شد. بررسی رفتار خوردگی آلومینیوم در محلول مورد نظر (آب پرتقال) از طریق آزمون پلاریزاسیون روی نمونه ها انجام شد و آزمون اندازه گیری pH روی محلول آب پرتقال صورت گرفت. نتایج بررسی ها نشان داد علت نشتی قوطی، ضربه خارجی (آسیب مکانیکی) در بدنه و در لبه های کف قوطی، به ترتیب موجب آسیب دیدن لاک در سطح داخلی و تخریب لایه پسیو آلومینیوم شده و از طرفی حضور رطوبت و یون های خورنده مهاجم محیط منجر به گسترش خوردگی شده است. بنابراین ضربه های مکانیکی ناشی از انتقال و انبارش قوطی سبب تخریب لاک بدنه قوطی و لایه پسیو کف قوطی شده است که در ادامه خوردگی در داخل قوطی تحت تاثیر محلول داخل قوطی و خوردگی در کف قوطی تحت تاثیر شرایط محیطی رخ داده است.

کلمات کلیدی: قوطی های آلومینیومی، لایه پسیو، ضربه، سولفور، کلرید، خوردگی حفره ای

۱- کارشناس ارشد خوردگی، مرکز پژوهش متالورژی رازی

Corrosion@razi-center.net

۲- کارشناس خوردگی، مرکز پژوهش متالورژی رازی

۳- مدیر گروه خوردگی و پوشش، مرکز پژوهش متالورژی رازی

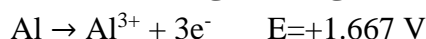
۴- مدیریت عامل، مرکز پژوهش متالورژی رازی

پیشرفت های تکنولوژیکی زیادی در بخش های مختلف بسته بندی محصولات غذایی، با هدف ارتقاء کیفیت بسته بندی جهت حصول الزامات مورد نیاز برای حفاظت از نوشیدنی ها و تسخیر بازارهای مصرفی انجام شده است [۱]. قوطی کنسروها و نوشیدنی ها معمولا از آلیاژ آلومینیوم یا فولاد به شکل دو یا سه تکه ساخته می شوند. در حالی که قوطی کنسروها ظاهر ساده ای دارند، اما تولید آن ها نیازمند دقت مهندسی بالایی است. امروزه قوطی های کنسرو تا حد امکان سبک و یکپارچه ساخته می شوند. قوطی های دو تکه معمولا از منگنه کردن یک دیسک فلزی در انتهای قوطی های کم ارتفاع تولید می شوند، در قوطی های بلندتر، علاوه بر این مرحله، کشش (Drawing) نیز انجام می شود. در آخر نیز پس از پر شدن قوطی، درپوش که از یک قطعه فلز جداگانه ساخته شده است روی آن وصل می شود [۲].

فرایند خوردگی در بسته بندی فلزی یک مکانیزم الکتروشیمیایی را ارائه می دهد. تکنیک های الکتروشیمیایی برای ارزیابی مقاومت به خوردگی نسبتا سریع، تکرارپذیر، قابل اعتماد بوده و اطلاعاتی در مورد مکانیزم خوردگی به جریان افتاده ارائه می دهد [۱].

آلومینیوم فلزی است سبک با وزن مخصوص 2.71 g/cm^3 که در برابر هوا و اغلب محیط های آبی مقاومت می نماید، و نیز دارای هدایت الکتریکی و حرارتی خوبی می باشد [۳]. آلومینیوم فلز فعالی است که هر گاه شرایط لازم برای اکسیداسیون آن فراهم شود به علت انرژی آزاد بالای واکنش آن با اکسیژن، به راحتی اکسید خواهد شد. با این وجود آلومینیوم و آلیاژهایش، به دلیل تشکیل سریع لایه اکسیدی طبیعی آلومینا بر روی سطح آن که از واکنش شیمیایی در لایه زیرین خود ممانعت می کند، در اکثر محیط ها نسبتا پایدار هستند. به علاوه اگر سطح آلومینیوم برای برداشته شدن لایه اکسیدی به قدر کافی سائیده شود، در بیشتر محیط ها سریعا یک لایه جدید تشکیل خواهد شد. به طور کلی می توان گفت که لایه محافظ در محلول های یونی با pH بین ۴/۵-۸/۵ پایدار است در حالیکه این لایه ها در اسیدها و قلیایی های قوی محلول بوده و در نتیجه آن خوردگی شدید آلومینیوم انجام می گیرد (شکل ۱). لایه اکسیدی تشکیل شده بر روی آلومینیوم تازه نورد شده که در معرض هوا قرار گرفته باشد بسیار نازک بوده و ضخامت آن حدود $2/5 \text{ nm}$ است. رشد این لایه ها ممکن است با نرخ کاهنده به مدت چند سال ادامه یابد و ضخامت به چند ده نانومتر برسد. در دماهای بالاتر و محیط های مرطوب تر نرخ رشد این لایه های اکسیدی بیشتر می شود، مثلا نرخ رشد در آب ممکن است چندین برابر نرخ آن در هوای خشک باشد. گفته می شود در محلول های آبی، محصول اولیه خوردگی هیدروکسید آلومینیوم است که با گذشت زمان تغییر کرده و به اکسید آلومینیوم هیدراته شده تبدیل می شود. اختلاف اصلی بین این لایه و لایه تشکیل شده در هوا این است که لایه اکسید تشکیل در آب چسبندگی کمتری به سطح داشته و در نتیجه محافظت کمتری ایجاد می کند [۴].

ثابت شده است که وقتی فلز Al به طور آندی حل می شود، ابتدا تولید یون های Al^{3+} و نیز Al^+ می نماید که یون های یک ظرفیتی حاصل با احیاء آب به یون های سه ظرفیتی تبدیل می گردند:

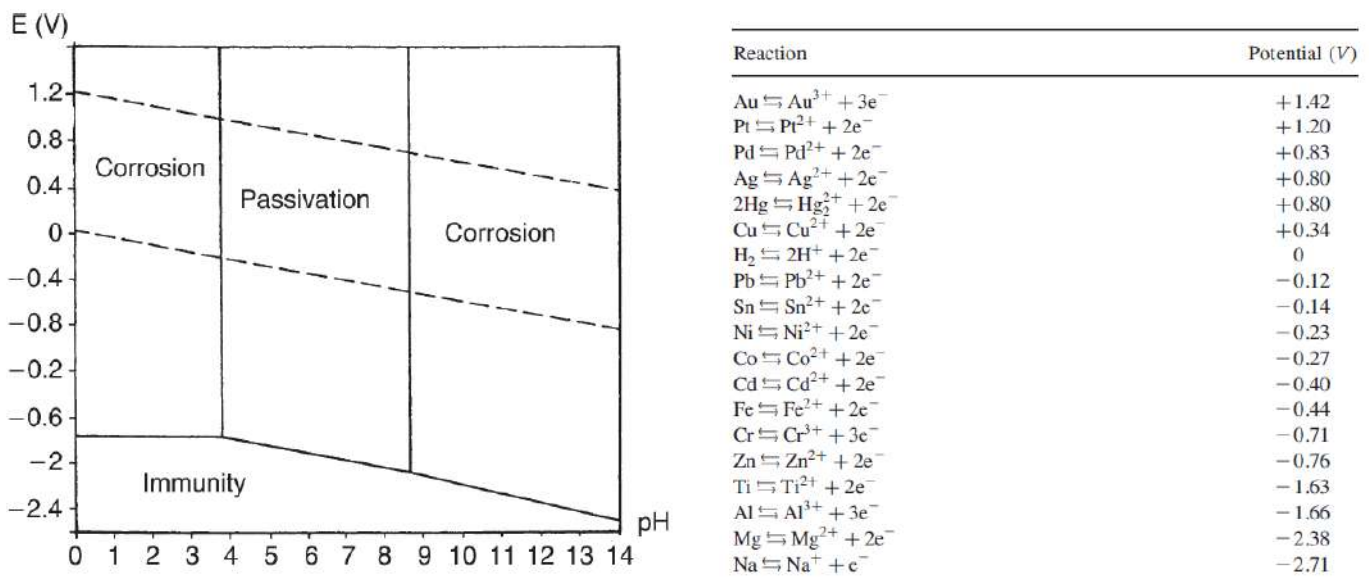




لذا موقعی که جهت ایجاد فیلم اکسید سطحی، آلومینیوم را آندیزه می نماید، گاز هیدروژن هم در آند و هم در کاتد متصاعد می گردد. آزاد شدن هیدروژن در آند، به وسیله افزایش خوردگی موضعی در حین انحلال آندی توسط عده ای از محققان تشریح شده است [۳].

میزان خوردگی آلومینیوم بسته به وجود مقادیر جزئی ناخالصی در آن تغییر می کند، به طوریکه کلیه ی ناخالصی های آن (به جز Mg) نسبت به Al کاتدتر می باشد. به طور کلی فلز آلومینیوم (خالص) نسبت به نوع تجاری آن مقاومت بیشتری در برابر خوردگی دارد و نوع تجاری به نوبه ی خود نسبت به آلیاژهای آلومینیوم مقاوم تر می باشد [۳].

جدول ۱- پتانسیل های الکتروود استاندارد [۵]



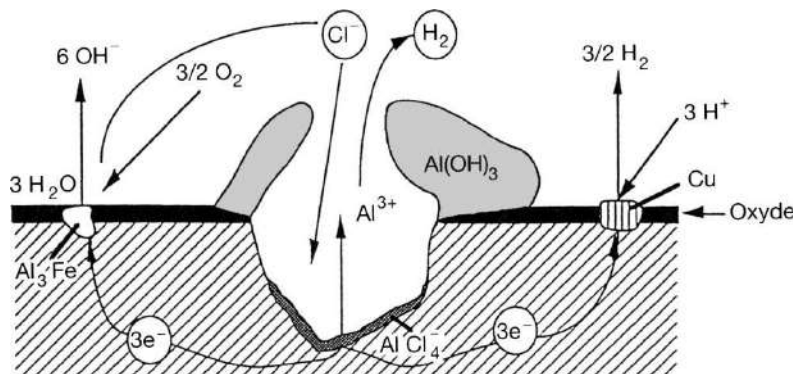
شکل ۱- دیاگرام پوربه (E-pH) آلومینیوم [۵]

حفره دار شدن نوعی خوردگی شدیداً موضعی است که باعث سوراخ شدن فلز می شود. این سوراخ ها ممکن است قطرهای مختلفی داشته باشند ولی در اکثر موارد قطر آن ها کوچک است. حفره ها گاهی مجزا بوده و گاهی آنقدر نزدیک هم هستند که سطح زبری به وجود می آورند [۶].

حفره دار شدن در اثر یک واکنش آندی منحصر به فرد است. این نوع خوردگی اتوکاتالیتیک است. یعنی واکنش های خوردگی در داخل حفره شرایطی را به وجود می آورند که محرک ادامه خودشان هستند. اکثر انهدام های ناشی حفره دار شدن در اثر کلریدها و یون های حاوی کلر می باشند. کلریدها به مقادیر مختلف در اکثر آب ها و محلول های آبی وجود دارند [۶]. در آب های محتوی یون کلر (Cl^-) مخصوصاً در شکاف ها و گوشه ها و نقاط ساکن، به علت تشکیل پیل های اختلاف دمشی، از رویین شدن آلومینیوم ممانعت شده و فلز مورد حمله ی خوردگی حفره ای قرار می گیرد. مکانیزم عمل نظیر فولادهای زنگ نزن است که دارای یک پتانسیل بحرانی و در کمتر از آن خوردگی صورت نمی گیرد. وجود مقادیر جزئی یون های Cu^{2+} (مثلاً ۰/۱ ppm) یا یون های Fe^{3+} در آب و واکنش آن ها با آلومینیوم سبب ایجاد رسوب فلزات مس یا آهن به

صورت موضعی می گردد. نقاطی که در آن مس یا آهن رسوب کرده به عنوان کاتد عمل می کند، و در اثر پدیده گالوانیکی منجر به خوردگی حفره ای در آلومینیوم می شود [۵]. معمولاً حفره دار شدن به همراه هالوژن ها می باشد، در این رابطه کلریدها، برومیدها، و هیپوکلریت ها متداول ترین و رایج ترین ها می باشند. فلئوئوریدها و یدیدها قدرت تمایل به حفره دار نمودن کمتری دارند [۶].

یون های اکسید کننده فلزی با کلریدها قدرت حفره دار کردن زیادی دارند. هالوژن های مس، آهن، و جیوه شدیداً خورنده می باشند. حتی مقاوم ترین آلیاژهای فعلی (از نظر مقاومت خوردگی) به وسیله کلرید مس (CuCl_2) و کلرید آهن (FeCl_3) حفره دار می شوند [۵].



شکل ۲- مکانیزم خوردگی حفره ای آلومینیوم [۵]

نتایج بررسی ها درباره ی تشکیل گاز H_2 در فصل مشترک فلز- اکسید که منجر به از بین رفتن فیلم اکسید محافظ می شود نشان می دهد که وقتی آلومینیوم با فلزاتی که نسبت به آن کاتدی است، در تماس کامل باشد (و یا با Ni و Fe آلیاژ شده باشد)، بار الکتریکی یون های H^+ ، در نقاط کاتدی تخلیه می شود و در نتیجه فیلم اکسید سالم باقی می ماند. تاثیر مفید این سطوح کاتدی را می توان به صورت رویین سازی آندی یا محافظت آندی آلومینیوم بیان نمود [۵].

در ادامه باید گفت که اکثر غذاها و نوشیدنی ها بعد از اینکه در قوطی قرار می گیرند، استریلیزه می شوند. برای این کار، قوطی ها در نزدیک نقطه جوش با غذا و نوشیدنی پر می شوند. در روش دیگر نیز قوطی ابتدا پر شده و سپس برای پاستوریزه شدن گرما داده می شود [۱].

در قوطی های آلومینیوم، لایه اکسیدی Al_2O_3 در مجاورت هوا و آب ایجاد می شود. همانطور که پیش تر بیان شد با این که این لایه مقاومت شیمیایی خوبی دارد، اما در pH های پایین و بالا و در غلظت های بالای NaCl حل می شود و برای ایجاد دوباره آن نیاز به اکسیژن است؛ اما مقدار اکسیژن درون قوطی محدود است پس لایه اکسیدی به مرور زمان از بین می رود. بدون لایه اکسیدی نیز، آلومینیوم شروع به خوردگی می کند. بنابراین قوطی های آلومینیوم بدون پوشش آلی، عمر کوتاهی خواهند داشت؛ به همین دلیل در قوطی های فولادی و آلومینیومی از پوشش های آلی استفاده می شود. در ابتدا این پوشش ها از روغن ها و رزین های طبیعی ساخته می شدند. از سال ۱۹۴۰ میلادی، رزین های سنتزی به دلیل سرعت

بخشیدن به تولید و سازگار بودن با انواع مختلف غذاها و نوشیدنی ها به کار گرفته شدند. در برخی قوطی ها پوشش ابتدا روی قطعات اعمال شده و پخت می شود و سپس قوطی ساخته می شود؛ اما در برخی دیگر از قوطی ها، ابتدا قوطی ساخته شده سپس پوشش دهی می شود. در هنگام پخت، رزین استفاده شده با عامل شبکه ای کننده واکنش داده و ساختاری سه بعدی ایجاد می کند که مقاومت به خوردگی خوبی از خود نشان می دهد. پوشش دهی بعد از تولید باعث می شود سطح داخلی قوطی کاملا پوشیده شود و کمتر شاهد نقص بود. در هنگام تولید قوطی، تنش هایی به قطعات وارد می شود، بنابراین در مواردی که پوشش قبل از ساخت اعمال شود باید بحث مقاومت به تنش و انعطاف پذیری پوشش نیز مورد توجه قرار گیرد. از دیگر ویژگی های پوشش ها حفظ طعم، بو و ظاهر محتویات است [۲].

رزین های تجاری مختلفی برای پوشش دهی قوطی ها در دسترس است که شامل ترکیبات اولئورزین ها (پوشش های بر پایه روغن های طبیعی) و رزین های سنتزی (آکرلیک، اپوکسی، فنولیک، پلی استر و رزین های وینیلی) می شوند. هر رزین از اجزای سازنده ی مختلفی (موارد طبیعی یا مونومرها) تشکیل می شود. در پوشش نیز برای رسیدن به خواص موردنظر ممکن است از ترکیبی از رزین ها به اضافه ی موارد افزودنی دیگر استفاده می شود، این خواص عبارتند از امکان پذیری صنعتی (مقاومت به خوردگی، ساخت، اعمال و کاربری) و رضایت مشتری (خواص ظاهری) [۲].

مقاومت به خوردگی پوشش نقش اساسی در ایمن نگه داشتن غذا ایفا می کند. چرا که هر نوشیدنی یا غذایی ممکن است حامل مواد خورنده باشد. پوشش باید در طول فرایندهای مکانیکی پایداری خود را حفظ کرده و دچار ترک و از هم گسیختگی نشود که این امر وابسته به انعطاف پذیری و چقرمگی پوشش است [۲].

رزین با خواص اعمالی خوب، به راحتی استفاده شده و چسبندگی خوبی به زیرلایه فلزی دارد. اگر پیوندهای بین پوشش و فلز ضعیف بوده و چسبندگی ضعیف باشد، پوشش به دلیل انجام واکنش آندی بین غذا و فلز، از سطح جدا شده و باعث از بین رفتن قوطی می شود. غذاها و نوشیدنی ها به علت دارا بودن مواد شیمیایی مختلف بر روی خوردگی فلزات اثر گذاشته و آن را سرعت می بخشند (مانند اکسیژن، رنگدانه های آنتوسیانین، رنگ های مصنوعی، نیترات ها، تری متیل آمین ها) رزینی که در برابر طیف وسیعی از این مواد مقاوم باشد، فراگیری خوبی داشته و از نظر اقتصادی به صرفه تر است [۲].

۲- مواد و روش تحقیق

مطالعات اولیه توسط بازرسی چشمی از قوطی ها انجام شد. در ادامه آزمون تعیین ترکیب شیمیایی به روش اسپکترومتری نشری بر اساس استاندارد ASTM E1251-11 و آزمون سختی سنجی ویکرز بر اساس

استاندارد ASTM E 384-12 بر روی قوطی‌ها انجام شد. به منظور بررسی رفتار خوردگی قوطی‌ها در محلول موجود در آن‌ها، آزمون پلاریزاسیون بر اساس استاندارد ASTM G1-03 و ASTM G3-14 تحت شرایط نرخ روبش 0.5 mV/S ، الکتروود مرجع کالومل اشباع (KCl-sat.) و الکتروود شمارنده پلاتین انجام شد. جهت تعیین ضخامت لاک داخلی و همچنین بررسی ساختار میکروسکوپی آزمون متالوگرافی روی مقطع عرضی نمونه‌ها انجام گرفت. مطالعات تکمیلی میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از حفره‌های ایجاد شده و محصولات خوردگی صورت گرفت. آنالیز EDS نیز جهت تعیین اجزای محصولات خوردگی انجام شد. به منظور بررسی چسبندگی لاک داخلی به زیرلایه آزمون چسبندگی Cross Cut مطابق استاندارد ملی ۲۵۰۹ (ویرایش دوم)، روی نمونه‌ها انجام شد. همچنین pH محلول موجود در قوطی‌ها نیز اندازه‌گیری شد.

۳- نتایج و بحث

در مطالعات اولیه توسط بازرسی چشمی از قوطی‌ها، آثار خوردگی در لبه‌های کف قوطی‌ها مشاهده شد که در بعضی نواحی خوردگی موجب سوراخ‌شدگی بدنه قوطی نیز شده بود (شکل ۳). همچنین فرورفتگی‌های جزئی ناشی از آسیب‌های مکانیکی به میزان خیلی کم در سطح نمونه‌ها مشاهده شد. در ادامه به منظور بررسی بیشتر، قوطی‌های آرمیوره بریده شده و نواحی داخلی مورد بازرسی قرار گرفت که نشان داد محصولات خوردگی به میزان خیلی جزئی در نواحی آسیب‌دیده و همچنین لبه‌های کف قوطی وجود دارد (شکل ۴). لازم به ذکر است خوردگی در قسمت‌های کف قوطی در سطح بیرونی بسیار بیشتر از سطح داخلی ارزیابی شد و حتی در بعضی موارد سطح خارجی دارای محصولات خوردگی بوده ولی در سطوح داخلی هیچ‌گونه اثری از محصولات خوردگی مشاهده نشد که این موضوع در شکل ۵ به وضوح نشان داده شده است. نکته حائز اهمیت دیگر سالم بودن سایر نواحی کف قوطی بود که دارای قوس به سمت داخل هستند و به دور از آسیب فیزیکی بوده‌اند، در این نواحی هیچ‌گونه آثار خوردگی چه در داخل و چه در خارج قوطی‌ها مشاهده نشد. لازم به ذکر است در بازرسی‌های چشمی اولیه و سپس در مطالعات میکروسکوپی، در قسمت خارجی کف قوطی، لایه پوشش و لاک مشاهده نگردید و لذا لایه پسیو آلومینیوم در این قسمت کف قوطی، مستعد آسیب و از بین رفتن می‌باشد. مطابق استاندارد ملی ایران به شماره ۲۴۵۵ [۷] لاک اعمال شده در سطوح داخلی باید دارای چسبندگی خوبی بوده تا بدنه آلومینیومی را در مقابل محلول اسیدی آرمیوره محافظت نماید. در داخل قوطی یکنواختی در ضخامت لاک مشاهده شد و در نواحی سطوح داخلی بدنه و کف، پوشش لاک فاقد هرگونه عیب و انفصالی بود (شکل ۶). از طرفی نتایج آزمون چسبندگی Cross Cut که به منظور بررسی بیشتر وضعیت پوشش لاک داخلی قوطی بر روی آن

انجام شد، نشان داد که این پوشش ها دارای گرید چسبندگی GT 0 و از چسبندگی بسیار خوبی برخوردار می باشد (شکل ۷).



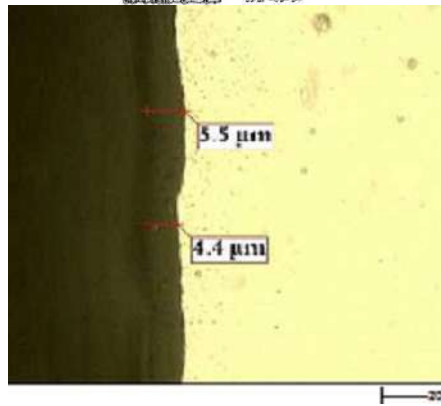
شکل ۳- تصویر سوراخ ایجاد شده ناشی از خوردگی (سمت راست)- محصولات خوردگی روی لبه کف قوطی (سمت چپ)



شکل ۴- آثار آسیب مکانیکی روی بدنه (سمت راست)- محصولات خوردگی در سطح داخلی (سمت چپ)



شکل ۵- مشاهده محصولات خوردگی در سطوح خارجی (سمت راست) و سالم بودن سطوح داخلی (سمت چپ)



شکل ۶- تصویر میکروسکوپ نوری از ضخامت لایه لاک داخلی



شکل ۷- آزمون چسبندگی Cross Cut

آنالیز کوانتومتری از ورق مورد استفاده در ساخت قوطی آبمیوه نشان داد که با استاندارد بین المللی AA3104 مطابقت دارد (جدول ۲ و ۳). با توجه به اینکه آلیاژهای آلومینیوم سری 3XXX دارای استحکام و انعطاف پذیری توام مناسب هستند به عنوان یکی از آلیاژهای متداول در ساخت قوطی های نوشیدنی ها استفاده شده و همانطور که در قسمت تئوری به آن اشاره شد به دلیل دارا بودن منگنز، خواص مکانیکی مناسبی داشته و تا زمانی که لایه پسیو سطحی آلومینیوم در اثر آسیب های مکانیکی نظیر خراش، سایش و ضربه از بین نرود، مقاومت به خوردگی خوبی دارا می باشد. جدول ۴ نیز نتایج آزمون میکرو سختی ویکرز قوطی ها را نشان می دهد.

جدول ۲- نتایج حاصل از آنالیز شیمیایی قوطی ها

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Be	Ca	Li
0.20	0.38	0.15	0.90	1.2	0.02	0.002	0.01	0.02	Trace	0.002	Trace
Pb	Sn	Sr	V	Na	Bi	Co	Zr	B	Ga	Cd	Al
Trace	< 0.005	Trace	0.01	0.003	0.01	0.01	Trace	0.007	0.01	0.01	Base

جدول ۳- ترکیب شیمیایی آلومینیوم AA3104

	Mn	Mg	Si	Fe	Cu	Zn	Ti	Ga	V	Ti	other each	other total
Min	0.8	0.8	*	*	0.05	*	*	*	*	*	*	*
Max	1.4	1.3	0.6	0.8	0.25	0.25	0.10	0.05	0.05	0.10	0.05	0.15

جدول ۴- نتایج حاصل از آزمون میکروسختی قوطی ها

عدد سختی (HV)				نیروی اعمالی (grf)	موقعیت سختی سنجی
میانگین	سختی ۳	سختی ۲	سختی ۱		
90	89	90	90	100	مغز

مطالعات ساختار میکروسکوپی، توزیع ذرات نامحلول خاکستری رنگ در زمینه محلول جامد آلفا در آلیاژ آلومینیوم مورد استفاده مشاهده شد. در شکل ۸ نیز، ترکیبات بین فلزی غنی از منگنز و آهن دیده می شود که آنالیز EDS از این ترکیبات در جدول ۵ ارائه شده است.



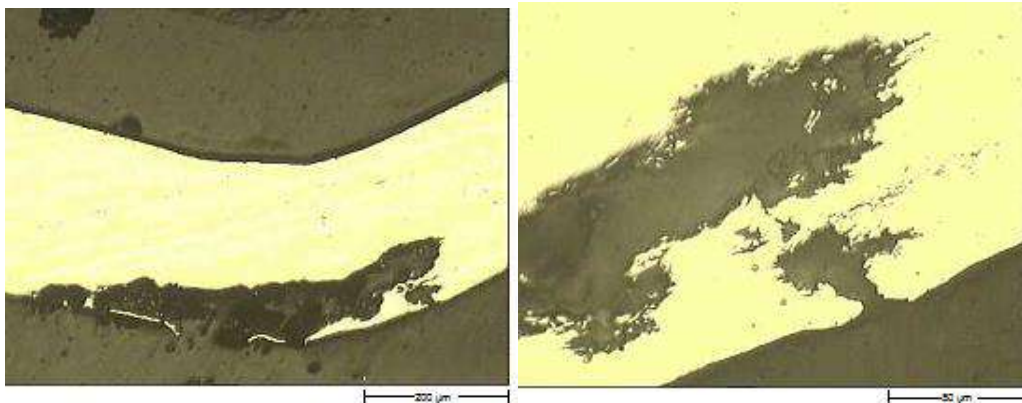
شکل ۸- تصویر میکروسکوپ نوری از وجود ترکیبات بین فلزی در زمینه محلول جامد آلومینیوم

جدول ۵- آنالیز EDS گرفته شده از ترکیبات بین فلزی در ورق آلومینیوم

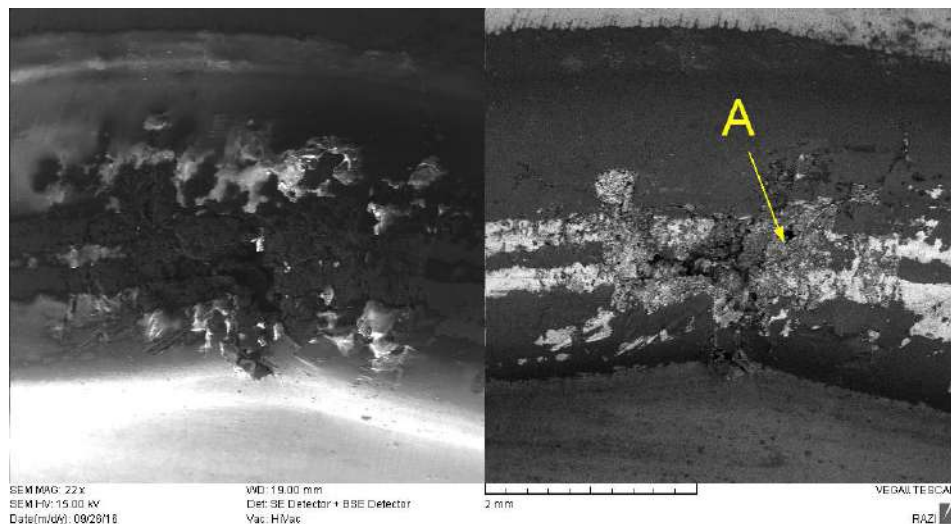
Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [wt.-%]	Atom. C [at.-%]
Aluminium	K series	76.21	78.99	86.86
Silicon	K series	3.51	3.64	3.85
Manganese	K series	7.62	7.89	4.26
Iron	K series	9.09	9.42	5.01
Copper	K series	0.06	0.06	0.03
Total:		96.5 %		

مطالعات تکمیلی میکروسکوپ نوری و مطالعات میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) گواه این مطلب می باشد که خوردگی حفره ای در قسمت کف قوطی ها از سطح خارجی شروع شده و به سمت داخل

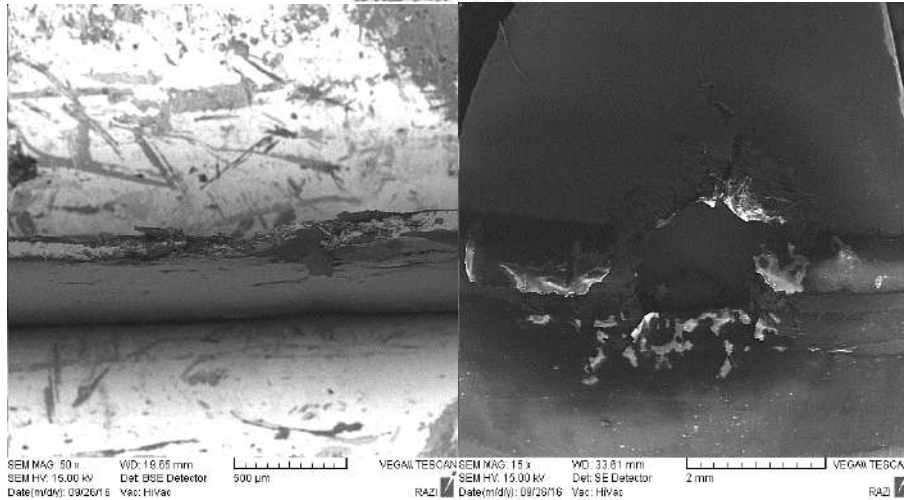
گسترش یافته است (شکل ۹ و ۱۰) که این امر در بازرسی های چشمی نیز مشاهده شده بود. از طرفی حجم محصولات خوردگی در سطوح خارجی بسیار بیشتر از سطوح داخلی ارزیابی شد. در قسمت بدنه قوطی به نظر می رسد ضربه های وارد شده از خارج موجب آسیب دیدن لاک داخلی شده و موجب خوردگی از سمت داخل شده است به طوریکه حجم قابل توجهی از محصولات خوردگی در این ناحیه آسیب دیده قابل مشاهده بود. شکل ۱۱ نیز نمونه ای از سوراخ ایجاد شده در کف و خوردگی ایجاد شده در بدنه قوطی را نمایش می دهد. آنالیز عنصری EDS انجام شده از حفره های ایجاد شده (A در شکل ۱۰)، علاوه بر نشان دادن اکسیدی بودن محصولات خوردگی تشکیل شده در آن ها، وجود سولفور و به ویژه کلر را نشان می دهد که این اجزا به عنوان آنیون های مخرب نقش قابل توجهی را در خوردگی حفره ای آلومینیوم ایفا می کنند (جدول ۶). تشریح وقوع خوردگی در نواحی کف و بدنه قوطی های موردنظر به شکل جداگانه مورد بحث و بررسی قرار گرفته است.



شکل ۹- تصویر میکروسکوپ نوری از حفره های ایجاد شده از سمت خارج قوطی و گسترش آن ها به سمت داخل



شکل ۱۰- تصویر SEM از ایجاد حفره و خوردگی از لبه های کف سطوح خارجی



شکل ۱۱- تصویر SEM از سوراخ شدن ناشی از خوردگی در کف قوطی (سمت راست) و خوردگی در دیواره قوطی (سمت چپ)

جدول ۶- آنالیز EDS گرفته شده از محصولات خوردگی (A در شکل ۱۰)

Element	Series	unn. C [wt.-%]	norm. C [at.-%]	Atom. C
Oxygen	K series	51.66	61.05	71.33
Sodium	K series	0.83	1.01	0.83
Aluminium	K series	27.70	33.81	23.64
Phosphorus	K series	0.61	0.75	0.46
Sulfur	K series	0.32	0.39	0.23
Chlorine	K series	2.57	2.69	3.37
Calcium	K series	0.23	0.29	0.13
Total:		83.9 %		

در ارتباط با بدنه قوطی، همانطور که در بخش اول توضیح داده شد و با توجه به دیاگرام پوربه آلومینیوم (شکل ۱)، آلومینیوم در معرض الکترولیت آب پرتقال با $pH=3/01$ ، در منطقه فعال خوردگی می باشد؛ اما اساساً فلزاتی با رفتار اکتیو-پسیو همچون آلومینیوم در مجاورت هوا و آب، تشکیل لایه اکسیدی Al_2O_3 را می دهند و با این که این لایه مقاومت شیمیایی خوبی دارد اما در pH های پایین و بالا و در غلظت های بالای $NaCl$ حل می شود و برای ایجاد دوباره ی آن نیاز به اکسیژن است. اما مقدار اکسیژن درون قوطی محدود است؛ پس لایه اکسیدی به مرور زمان از بین می رود. بدون لایه اکسیدی نیز، آلومینیوم شروع به خوردگی می کند. همچنانکه این رفتار به خوبی در نمودار پلاریزاسیون شکل ۱۲ قابل مشاهده می باشد. جدول ۷ نیز نتایج به دست آمده از آزمون پلاریزاسیون را نمایش می دهد.

بنابراین قوطی های آلومینیومی بدون پوشش آلی، عمر کوتاهی خواهند داشت و از این رو درون این قوطی ها از طریق اعمال پوشش آلی مرسوم لاک، مقاومت به خوردگی بالاتری پیدا می نمایند. اما این پوشش لاک می تواند توسط ضربه ها و تنش های ناشی از عوامل مختلف تحت تاثیر قرار گرفته، ترک برداشته و تخریب شود و مجدداً آلومینیوم زیر آن در معرض محلول قرار گرفته و خورده شود. بنابراین

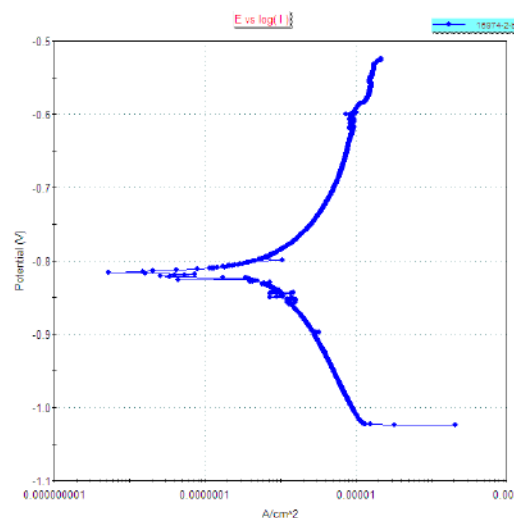
همانطور که در قوطی هایی که در بدنه دچار آسیب و نشتی شده اند، از مشاهده محصولات خوردگی در داخل قوطی اینگونه می توان نتیجه گرفت که در اثر آسیب و از بین رفتن لاک داخلی، بدنه آلومینیومی در معرض مستقیم محلول اسیدی آبمیوه قرار گرفته و دچار شروع خوردگی شده است.

در ارتباط با کف قوطی، نیز باید بیان شود که کف نیز در معرض اکسیژن هوا، تشکیل لایه پسیو Al_2O_3 را می دهد که این لایه خواص حفاظتی برای آن ایجاد می نماید؛ اما از آنجایی که لبه های کف قوطی سطح اتکاء قوطی بوده و بسیار مستعد ضربه می باشد، ایجاد ضربه و وجود رطوبت و یون های مهاجم ناشی از شرایط محیطی بیرونی، باعث صدمه دیدن لایه پسیو و ایجاد نقاط حساس برای خوردگی می شود.

عوامل احتمالی ایجاد ضربه های مکانیکی و وارد نمودن تنش به قوطی که می توانند سبب حساسیت نواحی ضربه خورده برای شروع خوردگی در بدنه و لبه های کف قوطی و همچنین گسترش خوردگی در این نواحی شوند، عبارتند از:

- تنش های مکانیکی وارده توسط عوامل انسانی یا ماشینی (دستگاهی)، انتقال و انبارش قوطی ها
- فرایند پر نمودن آبمیوه به داخل قوطی ها
- تنش های حرارتی ناشی از سرد و گرم شدن حرارتی قطعه و ایجاد شوک حرارتی؛

که در این زمینه می توان به این مطلب اشاره نمود که ممکن است در مواردی همچون شستشوی قوطی ها به دلیل ریختن آبمیوه بر روی آن ها در زمان پر شدن یا خیس شدن آن ها پس از عملیات پاستوریزه کردن، نسبت به خشک نمودن آن ها با اعمال هوای معمولی قبل از ورود به مراحل بعدی فرایند (مراحلی چون شیرینگ و بسته بندی) که بعضا این مراحل می تواند با تولید گرما و حرارت همراه باشد، اقدامات صحیحی انجام نشده باشد. از طرفی این شرایط که می تواند ایجاد تنش های حرارتی و رطوبت را به همراه داشته باشد، یون مخرب کلر نیز در گسترش خوردگی حفره ای نقش مهمی را ایفا خواهد کرد.



شکل ۱۲- منحنی پلاریزاسیون قوطی در محلول آب پرتقال

جدول ۷- نتایج حاصل از منحنی پلاریزاسیون کف قوطی آلومینیومی

بتا آندی	بتا کاتدی	پتانسیل خوردگی	جریان خوردگی	نرخ خوردگی
β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μA)	mpy (mm/year)
150.790	169.638	-817.106	9.916×10^{-1}	$1.238(3.144 \times 10^{-2})$

۴- نتیجه گیری

با توجه به موارد ذکر شده، دلایل نشتی و تخریب قوطی ها را می توان به صورت زیر جمع بندی کرد:

- ۱- وجود آثار ضربه و فرورفتگی در نواحی لبه های کف و بدنه قوطی ناشی از تنش های مکانیکی وارده در حمل و نقل، انبارش و نگهداری عامل اصلی تخریب و نشتی قوطی ها تشخیص داده شد.
- ۲- به نظر می رسد در اثر آسیب در بدنه قوطی، لایه محافظ لاک داخلی از بین رفته و بدنه آلومینیومی قوطی در معرض مستقیم محلول اسیدی آبمیوه قرار گرفته و دچار خوردگی شده است.
- ۳- در لبه های خارجی کف قوطی (که فاقد هر گونه پوشش و لاک محافظی بوده و مستعد خوردگی است) نیز ضربه ها و آسیب های مکانیکی منجر به تخریب لایه پسیو آلومینیوم شده و در اثر شرایط محیطی حاوی رطوبت و احتمالاً یون های مهاجم منجر به شروع خوردگی از بیرون و گسترش آن به سمت داخل گردیده است.

مراجع

1. L. Esteves and et al., "Electrochemical study of corrosion in aluminium cans in contact with soft drinks", Corrosion Engineering, Science and Technology, 49:7, 2014, pp. 665-668.
۲. ناصر پوریامنش، «مروری بر پوشش های مخصوص قوطی های کنسرو و نوشیدنی ها»، بسیار (پوششنگ)، شماره ۱۶۵، اردیبهشت ماه ۱۳۹۵.
۳. زمانیان، ر.، «خوردگی و روش های کنترل آن»، موسسه انتشارات دانشگاه تهران، چاپ پنجم، ۱۳۸۸.
۴. پالمیر، آ. ج.، «آلیاژهای سبک»، ترجمه دکتر رضا محمودی و دکتر اردشیر طهماسبی، انتشارات ارکان، چاپ دوم، ۱۳۸۶.
5. Christian Vargel, "Corrosion of Aluminium", Elsevier, 2004.
۶. فونتانا، م. ج.، «مهندسی خوردگی»، ترجمه دکتر احمد ساعتچی، مرکز انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان، چاپ ششم، تابستان ۱۳۸۶.
۷. استاندارد ملی ایران ۲۴۵۵، پوشش های آلی مورد مصرف در بسته بندی فلزی مواد غذایی و آشامیدنی- ویژگی ها، تجدیدنظر دوم، ۱۳۹۳.