

Моделирование коррозионного процесса при взаимодействии белой жести с овощными консервами

Ольга В. Бессараб	¹	upakovka@vniitek.ru
Татьяна Ф. Платонова	¹	platokora@yandex.ru
Ирина В. Протункевич	¹	irina.protunkevitch@yandex.ru
Андрей Н. Петров	¹	vniitekpetrov@vniitek.ru

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования – филиал ФГБНУ «Федеральный научный центр пищевых систем им. В.М. Горбатова» РАН, ул. Школьная, д.78, г. Видное, Ленинский р-н, Московская обл., Россия

Аннотация. При выборе металлической упаковки для овощных консервов целесообразно учитывать их коррозионную агрессивность, т.к. коррозия внутренней поверхности является одним из факторов, оказывающих влияние на качество продукции в процессе хранения. Для рационализации коррозионных испытаний металлических упаковочных материалов пищевые продукты целесообразно заменять модельными средами – растворами органических кислот. Целью настоящей работы являлось изучение кинетики коррозии белой консервной жести электролитического лужения (ЭЖК) в модельных средах – водных растворах щавелевой (массовая доля 0,25–1,00 %) и лимонной (массовая доля 0,25–1,50 %) кислот, а также их смесей. Скорость равномерной коррозии измеряли методом линейного поляризационного сопротивления, питтинговой коррозии – амперометрии нулевого сопротивления. Испытания проводили при помощи коррозиметра «Эксперт-004», по двухэлектродной схеме. Для растворов щавелевой кислоты с массовой долей 0,25 и 0,50 % и для всех растворов лимонной кислоты процесс характеризуется как равномерная коррозия – средние стационарные значения скорости питтинговой коррозии в 7–11 раз меньше соответствующих значений скорости равномерной коррозии (1,52–3,93 мкм/год и 17,42–26,56 мкм/год, соответственно). Наиболее агрессивными по отношению к ЭЖК являются растворы щавелевой кислоты с массовой долей 0,25 и 0,50% и растворы лимонной кислоты с массовой долей 0,25 и 0,50%. Исходя из этого, были выбраны двухкомпонентные растворы следующего состава: 0,25 % лимонной кислоты + 0,25% щавелевой кислоты; 0,25% лимонной кислоты + 0,50% щавелевой кислоты; 0,50% лимонной кислоты + 0,25% щавелевой кислоты; 0,50% лимонной кислоты + 0,50% щавелевой кислоты. Для этих растворов процесс характеризуется как равномерная коррозия – средние стационарные значения скорости питтинговой коррозии в 7–10 раз меньше соответствующих значений скорости равномерной коррозии (2,04–3,85 мкм/год и 19,56–26,93 мкм/год, соответственно). Для двухкомпонентных растворов наблюдается аддитивный эффект – средние экспериментальные значения стационарных скорости равномерной и питтинговой коррозии соответствуют рассчитанным аддитивным значениям. Путём математической обработки экспериментальных данных было установлено, что максимальное значение стационарной скорости равномерной коррозии соответствует двухкомпонентному раствору, содержащему 0,40% лимонной кислоты и 0,30% щавелевой кислоты. Это подтверждается экспериментальными данными – среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии для данного раствора составляет 28,18 мкм/год. По результатам исследований было установлено, что в качестве модельной коррозионной среды, имитирующей овощные консервы, целесообразно использовать раствор, содержащий 0,40% лимонной кислоты и 0,30% щавелевой кислоты, т.к. он является наиболее агрессивным.

Ключевые слова: модельная среда, щавелевая кислота, лимонная кислота, белая консервная жесть, скорость коррозии, метод поляризационного сопротивления, амперометрия нулевого сопротивления, коррозиметр «Эксперт-004», консервы.

Modeling of the corrosion process in the interaction of tinplate with vegetable canned food

Olga V. Bessarab	¹	upakovka@vniitek.ru
Tatyana F. Platonova	¹	platokora@yandex.ru
Irina V. Protunkevitch	¹	irina.protunkevitch@yandex.ru
Andrej N. Petrov	¹	vniitekpetrov@vniitek.ru

¹ Russian Research Institute of Canning Technology – Branch of V.M. Gorbato Federal Research Center for Food Systems of RAS, Shkolnaya st., 78, Vidnoe place, Leninskiy district, Moscow region, Russia

Abstract. When choosing metal packaging for canned vegetables, it is advisable to take into account their corrosivity, because the inner surface corrosion is one of the factors affecting product quality during storage. To rationalize the corrosion tests of metal packaging materials, it is advisable to replace food with model media – organic acids solutions. The aim of this work was to study the corrosion kinetics of electrolytic tinplate in model media – aqueous solutions of oxalic (mass fraction 0.25–1.00%) and citric (mass fraction 0.25–1.50%) acids, as well as their compositions. The uniform corrosion rate was measured by the linear polarization resistance method, pitting corrosion – zero resistance amperometry method. The tests were carried out using the “Expert-004” corrosion-meter, according to a two-electrode scheme. For oxalic acid solutions with a mass fraction of 0.25% and 0.50% and for all citric acid solutions, the process is characterized as uniform corrosion – the pitting corrosion rates average steady values are 7–11 times less than the corresponding uniform corrosion rates values (1.52–3.93 μm/year and 17.42–26.56 μm/year, respectively). The most aggressive with respect to tinplate are oxalic acid solutions with a mass fraction of 0.25 and 0.50% and citric acid solutions with a mass fraction of 0.25 and 0.50%. On this basis, two-component solutions of the following composition were chosen: 0.25% citric acid + 0.25% oxalic acid; 0.25% citric acid + 0.50% oxalic acid; 0.50% citric acid + 0.25% oxalic acid; 0.50% citric acid + 0.50% oxalic acid. For these solutions, the process is characterized as uniform corrosion – the pitting corrosion rates average steady values are 7–10 times less than the corresponding uniform corrosion rates values (2.04–3.85 μm/year and 19.56–26.93 μm/year, respectively). For two-component solutions, an additive effect is observed – the uniform and pitting corrosion rates average experimental steady values correspond to the calculated additive values. By mathematical processing of experimental data, it was found that the uniform corrosion steady rate maximum value corresponds to a two-component solution containing 0.40% citric acid and 0.30% oxalic acid. This is confirmed by experimental data – the uniform corrosion rate average steady value for this solution is 28.18 μm/year. According to the research results it was found that as a model corrosive medium that simulates canned vegetables, it is advisable to use a solution containing 0.40% citric acid and 0.30% oxalic acid, because it is the most aggressive.

Keywords: model medium, oxalic acid, citric acid, electrolytic tinplate, corrosion rate, polarization resistance method, zero resistance amperometry method, “Expert-004” corrosion-meter, canned food.

Для цитирования

Бессараб О.В., Платонова Т.Ф., Протункевич И.В., Петров А.Н. Моделирование коррозионного процесса при взаимодействии белой жести с овощными консервами // Вестник ВГУИТ. 2019. Т. 81. № 1. С. 149–159. doi:10.20914/2310-1202-2019-1-149-159

For citation

Bessarab O.V., Platonova T.F., Protunkevitch I.V., Petrov A.N. Modeling of the corrosion process in the interaction of tinplate with vegetable canned food. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2019. vol. 81. no. 1. pp. 149–159. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2019-1-149-159

Введение

Металлические банки являются одним из наиболее распространённых видов упаковки для консервов. Популярность данного вида упаковки обусловлена рядом преимуществ:

- устойчивость металлических банок к механическим воздействиям на всех этапах производства, транспортирования и хранения консервов;
- защита упакованной продукции от воздействия светового излучения;
- гарантия сохранения герметичности упаковки на протяжении всего срока годности;
- высокая теплопроводность металла, что обеспечивает быстрый и равномерный прогрев в процессе стерилизации консервов.

Для рационального выбора металлической упаковки необходимо учитывать её коррозионную устойчивость, т. к. коррозия внутренней поверхности является одним из факторов, оказывающих влияние на качество консервов. Основными коррозионно-агрессивными веществами консервированных продуктов являются электролиты – органические кислоты (уксусная, лимонная, яблочная, щавелевая и др.) и их соли, а также поваренная соль. При контакте

электролитов с поверхностью металлической упаковки на границе раздела фаз протекает процесс электрохимической коррозии, при котором одновременно происходят реакции анодного окисления металла и катодного восстановления ионов электролита, в результате чего металл переходит в продукт, т. е. в процессе хранения консервов в жестяной упаковке происходит накопление солей металлов [1, 2].

Для рационализации испытаний, проводимых при оценке качества металлической упаковки и упаковочных материалов, вместо пищевых продуктов обычно применяют модельные среды (растворы), что позволяет решить несколько задач:

- упростить процедуру подготовки к лабораторным исследованиям;
- сократить временные и материальные затраты на проведение испытаний;
- обеспечить воспроизводимость результатов исследований, т. к. модельные среды обладают стабильным химическим составом.

В предыдущие годы в отделе применения тары ВНИИТеК (ВНИИКОП) была разработана классификация фруктовых и овощных консервов в зависимости от степени их коррозионной агрессивности (таблицы 1 и 2) [3, 4].

Таблица 1.

Классификация консервов по степени их коррозионной агрессивности

Table 1.

The classification of canned food according to the corrosivity degree

Наименование группы Group name	Коррозионно-активные компоненты Corrosive components	
	поваренная соль, % kitchen salt, %	титруемая кислотность, % titrated acidity, %
Слабоагрессивные Weakly aggressive	<1,0	<0,2
Среднеагрессивные Middle aggressive	1,0-2,0	0,2-1,0
Сильноагрессивные Strongly aggressive	>2,0	>1,0

Таблица 2.

Степень агрессивности консервов и коррозионная устойчивость металлических тарных материалов

Table 2.

The degree of aggressiveness of canned food and the corrosion resistance of metal packaging materials

Степень агрессивности консервов The canned food aggressiveness degree and the corrosion resistance of metal packaging materials	Гравиметрический показатель скорости коррозии, г/(м ² ·ч) Gravimetric corrosion rate, g/(m ² ·h)	Характеристика коррозионной устойчивости металлических тарных материалов Characteristics of the metal packaging materials corrosion resistance
Слабоагрессивные Weakly aggressive	0,3–2,0	Стойкие Resistant
Среднеагрессивные Middle aggressive	2,0–4,0	От пониженно-стойких к стойким From low-resistant to resistant
Сильноагрессивные Strongly aggressive	4,0–7,5	Пониженно-стойкие Low-resistant

Приведённая классификация не учитывает химическую природу кислот, входящих в состав консервов, а также наличие в составе продуктов веществ, которые являются ингибиторами и катализаторами коррозионного процесса, например, антоциановых пигментов и пищевых волокон [5–8].

Цель работы – изучение кинетики коррозии белой консервной жести электролитического лужения (ЭЖК) в модельных средах, имитирующих овощные консервы – водных растворах щавелевой и лимонной кислот, а также их смесей.

В качестве основного компонента модельных коррозионных сред была выбрана лимонная кислота как наиболее распространённая. Она содержится практически во всех овощах, а также широко используется в качестве технологической добавки при производстве консервов. В томатах, сладком перце, моркови и других овощах содержание составляет 0,1–0,5%. Группой исследователей [9] было установлено, что при взаимодействии белой жести с растворами лимонной кислоты в аэрированной среде стальная основа является анодом по отношению к оловянному покрытию, т. е. происходит преимущественно миграция ионов железа. В деаэрированных растворах анодом является олово, т. е. в раствор переходят преимущественно его ионы.

В состав овощных консервов входит щавелевая кислота в основном в виде оксалатов. Наиболее высоким содержанием оксалатов (1–4%) отличаются различные пряности, такие, как, тмин, кардамон, имбирь и др. Ревень, щавель, свёкла, мангольд, петрушка содержат до 1%. Томаты, баклажаны, брокколи, морковь, картофель, сельдерей, сладкий перец, фасоль содержат до 0,1% оксалатов [10, 11]. Наиболее распространённые консервы, содержащие щавелевую кислоту, – томатная паста, консервированные томаты, овощные и рыбные консервы в томатной заливке, а также содержащие различные пряности.

Объекты и методы

В настоящей работе в качестве модельных коррозионных сред использовали:

- растворы щавелевой кислоты с массовой долей 0,25–1,00%;
- растворы лимонной кислоты с массовой долей 0,25–1,50%;
- растворы, содержащие смесь лимонной и щавелевой кислот.

Коррозионные среды готовили на дистиллированной воде по ГОСТ 6709–72.

Скорость равномерной коррозии (K) определяли методом поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме. Сущность метода заключается в создании постоянной разности потенциалов (внешней поляризации) между двумя одинаковыми пластинами металла, служащими электродами, и измерении параметров возникающего при этом тока. Скорость питтинговой (точечной) коррозии (P) определяли посредством амперометрии нулевого сопротивления по двухэлектродной схеме. Метод основан на измерении плотности тока, протекающего между одинаковыми электродами (пластинами металла) в условиях самопроизвольного процесса, т. е. без внешней поляризации [12–14].

Измерения проводили при помощи микропроцессорного универсального автоматического коррозиметра «Эксперт-004», обеспечивающего одновременное определение скоростей равномерной и питтинговой коррозии.

В работе использовали электрохимическую ячейку, состоящую из стеклянной основы, двух одинаковых пластин металла (электродов), двух уплотнительных прокладок из полимерного материала (пластизоль) и фиксирующего устройства. Основа изготовлена из термостойкого стекла и представляет собой открытый с двух сторон цилиндр с горловиной для заполнения. Фиксирующее устройство представляет собой две прямоугольные пластины из прозрачного пластика, соединённые двумя винтами. Электроды представляют собой пластины ЭЖК размером 60×120 мм; масса оловянного покрытия на поверхности, контактирующей со средой, составляет 2,7–2,9 г/м², что соответствует I классу покрытия по ГОСТ 13345–85.

Испытания проводили в соответствии с методикой, разработанной во ВНИИТеК (ВНИИКОП) [15, 16]. Продолжительность одного испытания составила 160–168 ч; запись значений скоростей равномерной и питтинговой коррозии проводили в автоматическом режиме через каждые 4 ч.

По результатам измерений были построены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса – изменение скоростей равномерной и питтинговой коррозии ЭЖК в течение испытания. Исходя из анализа графиков, были рассчитаны средние стационарные значения скоростей коррозии ЭЖК, характеризующие агрессивность коррозионных сред.

Среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии $\bar{K}_{cm}$, мкм/год, рассчитывали по формуле

$$\bar{K}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^n K_i}{n},$$

где K_i – значение скорости равномерной коррозии, измеренное в стационарном режиме, мкм/год; n – количество измерений скорости равномерной коррозии в стационарном режиме.

Среднее стационарное значение скорости питтинговой коррозии $\bar{P}_{cm}$, мкм/год, рассчитывали по формуле

$$\bar{P}_{cm} = \frac{\sum_{i=1}^n P_i}{n},$$

где P_i – значение скорости питтинговой коррозии, измеренное в стационарном режиме, мкм/год; n – количество измерений скорости питтинговой коррозии в стационарном режиме.

Среднее квадратическое отклонение результатов измерений S_K , мкм/год, стационарной скорости равномерной коррозии рассчитывали по формуле

$$S_K = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{K}_{cm} - K_i)^2}{n-1}},$$

где $\bar{K}_{cm}$ – среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии, мкм/год; K_i – значение скорости равномерной коррозии, измеренное в стационарном режиме, мкм/год; n – количество измерений скорости равномерной коррозии в стационарном режиме.

Среднее квадратическое отклонение результатов измерений S_P , мкм/год, стационарной скорости питтинговой коррозии рассчитывали по формуле

$$S_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{P}_{cm} - P_i)^2}{n-1}},$$

где $\bar{P}_{cm}$ – среднее стационарное значение скорости питтинговой коррозии, мкм/год; P_i – значение скорости питтинговой коррозии, измеренное в стационарном режиме, мкм/год; n – количество измерений скорости питтинговой коррозии в стационарном режиме.

Для двухкомпонентных коррозионных сред рассчитывали аддитивное значение стационарной

скорости равномерной коррозии K_a , мкм/год, по формуле

$$K_a = \frac{\omega_c \bar{K}_c + \omega_o \bar{K}_o}{\omega_c + \omega_o},$$

где $\bar{K}_c$ – среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии для раствора лимонной кислоты, мкм/год; $\bar{K}_o$ – среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии для раствора щавелевой кислоты, мкм/год; ω_c – массовая доля лимонной кислоты в растворе, %; ω_o – массовая доля щавелевой кислоты в растворе, %.

Аддитивное значение стационарной скорости питтинговой коррозии P_a , мкм/год, рассчитывали по формуле

$$P_a = \frac{\omega_c \bar{P}_c + \omega_o \bar{P}_o}{\omega_c + \omega_o},$$

где $\bar{P}_c$ – среднее стационарное значение скорости питтинговой коррозии для раствора лимонной кислоты, мкм/год; $\bar{P}_o$ – среднее стационарное значение скорости питтинговой коррозии для раствора щавелевой кислоты, мкм/год; ω_c – массовая доля лимонной кислоты в растворе, %; ω_o – массовая доля щавелевой кислоты в растворе, %.

Результаты и обсуждение

На рисунках 1 и 2 представлены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты.

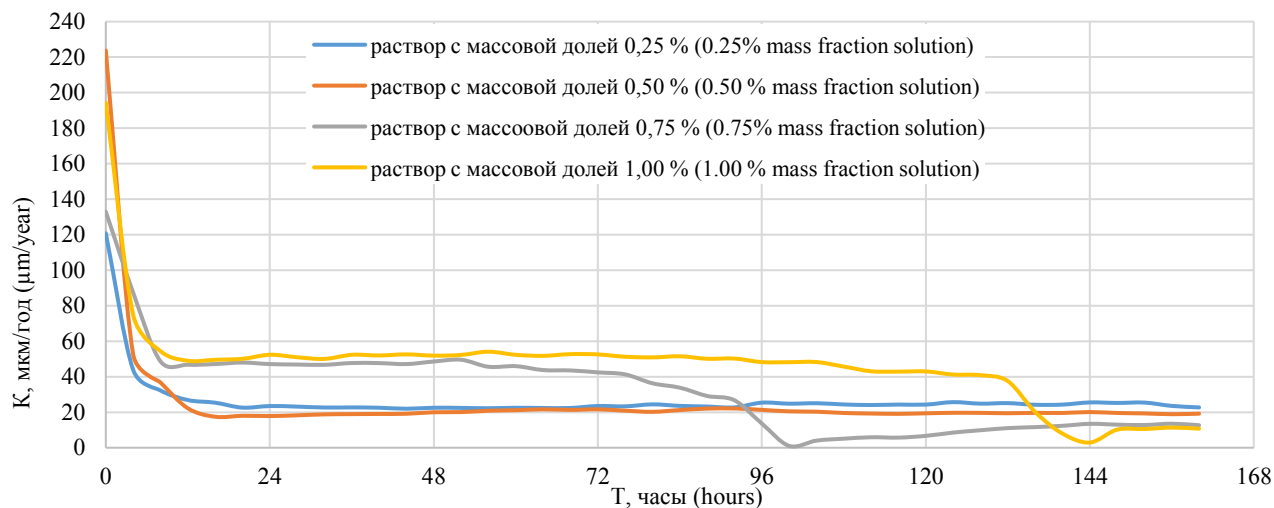


Рисунок 1. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты
Figure 1. The uniform corrosion rate kinetics of tinplate in the interaction with oxalic acid solutions

Как видно из рисунка 1, для растворов с массовой долей щавелевой кислоты 0,25 и 0,50% в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной коррозии ЭЖК (120,77 и 223,70 мкм/год, соответственно), которая в течение 8–16 ч снижается до стационарного значения. Такой характер

процесса объясняется накоплением на поверхности металла нерастворимых и труднорастворимых продуктов коррозии – преимущественно оксалатов олова [17]. Для растворов с массовой долей щавелевой кислоты 0,75 и 1,00% в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной коррозии (132,95 и 194,42 мкм/год,

соответственно), которая в течение 8–12 ч снижается до 48–51 мкм/год. В течение последующих 48–72 ч скорость коррозии не изменяется, а затем в течение 8–12 ч наблюдается её снижение до минимального значения (1,04 мкм/год – для 0,75% раствора и 2,95 мкм/год – для 1,00% раствора). Затем в течение 4 ч происходит увеличение

скорости коррозии и устанавливается стационарный режим. Такой характер процесса объясняется осаждением оксалатов в начальном периоде и последующим их частичным растворением вследствие образования комплексных ионов $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ и $[\text{Sn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ [18, 19].

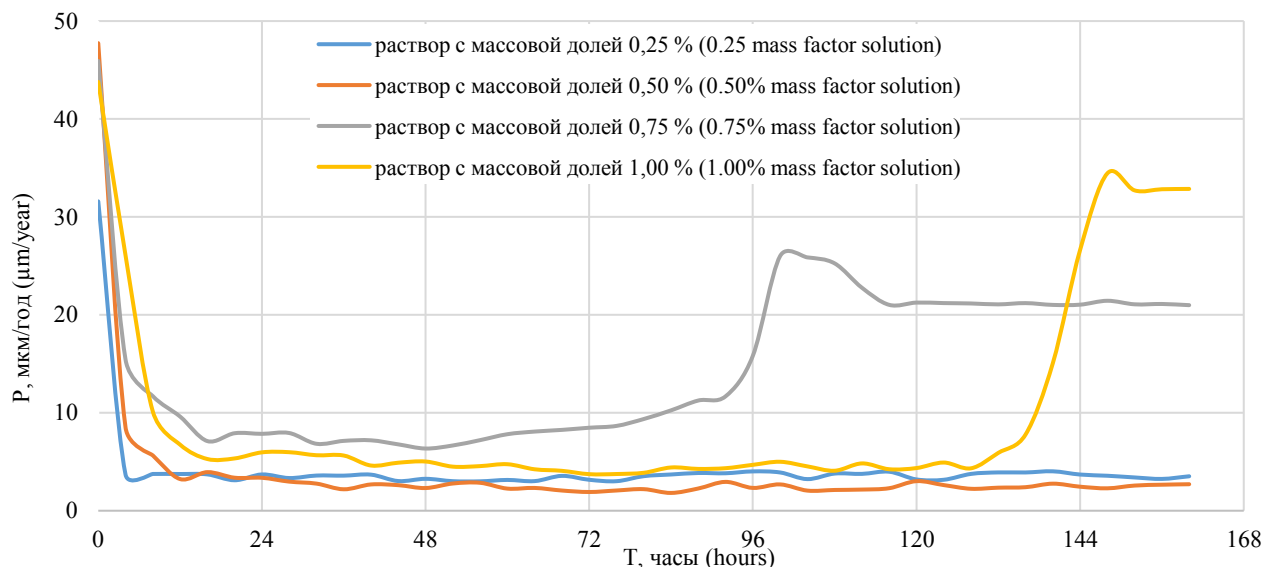


Рисунок 2. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты
Figure 2. The pitting corrosion rate kinetics of tinplate in the interaction with oxalic acid solutions

Из рисунка 2 видно, что для растворов щавелевой кислоты с массовой долей 0,25 и 0,50% кинетика скорости питтинговой коррозии аналогична кинетике скорости равномерной коррозии: в начале испытания наблюдается максимальная скорость питтинговой коррозии (31,59 мкм/год – для 0,25% раствора и 47,74 мкм/год – для 0,50% раствора), которая в течение 4–12 ч снижается до стационарного значения. Для растворов с массовой долей 0,75 и 1,00% скорость питтинговой коррозии в начале испытания

имеет максимальное значение (45,93 мкм/год – для 0,75% раствора и 43,79 мкм/год – для 1,00% раствора); в течение 16 ч скорость снижается до значения 5–7 мкм/год. В течение последующих 56–112 ч значение скорости питтинговой коррозии практически не изменяется, а затем наблюдается её увеличение и установление стационарного режима.

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами щавелевой кислоты

Table 3.

Corrosion process parameters of tinplate in interaction with oxalic acid solutions

Массовая доля щавелевой кислоты, % Oxalic acid mass fraction, %	Параметры процесса коррозии Corrosion process parameters			
	равномерной uniform		питтинговой pitting	
	$\bar{K}_{\text{ст}} \pm S_K$, мкм/год (μm/year)	n	$\bar{P}_{\text{ст}} \pm S_P$, мкм/год μm/year	n
0,25	$23,83 \pm 1,24$	38	$3,53 \pm 0,32$	40
0,50	$19,87 \pm 1,17$	37	$2,54 \pm 0,45$	38
0,75	$12,56 \pm 0,86$	8	$21,26 \pm 0,47$	13
1,00	$10,71 \pm 0,49$	4	$32,80 \pm 0,08$	4

Из данных таблицы 3 видно, что для растворов с массовой долей щавелевой кислоты 0,25 и 0,50% стационарные значения скоростей равномерной коррозии в 7,0–7,5 раз больше стационарных значений скоростей питтинга, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия.

Для растворов с массовой долей щавелевой кислоты 0,75 и 1,00% в начальном периоде испытания скорость равномерной коррозии в 7–10 раз больше скорости питтинга, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия (рисунки 1 и 2) После установления стационарного режима скорость питтинговой коррозии

в 1,5–3 раза превышает скорость равномерной коррозии, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия с частичным питтингом.

Исходя из средних стационарных значений скорости равномерной коррозии, наибольшей агрессивностью по отношению к ЭЖК обладает раствор щавелевой кислоты с массовой долей 0,25%, а наименьшей – 1,00%-ный раствор

(таблица 3). Это объясняется уменьшением степени диссоциации молекул при увеличении концентрации кислоты в растворе, что следует из закона разбавления Оствальда [20].

На рисунках 3 и 4 представлены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты.

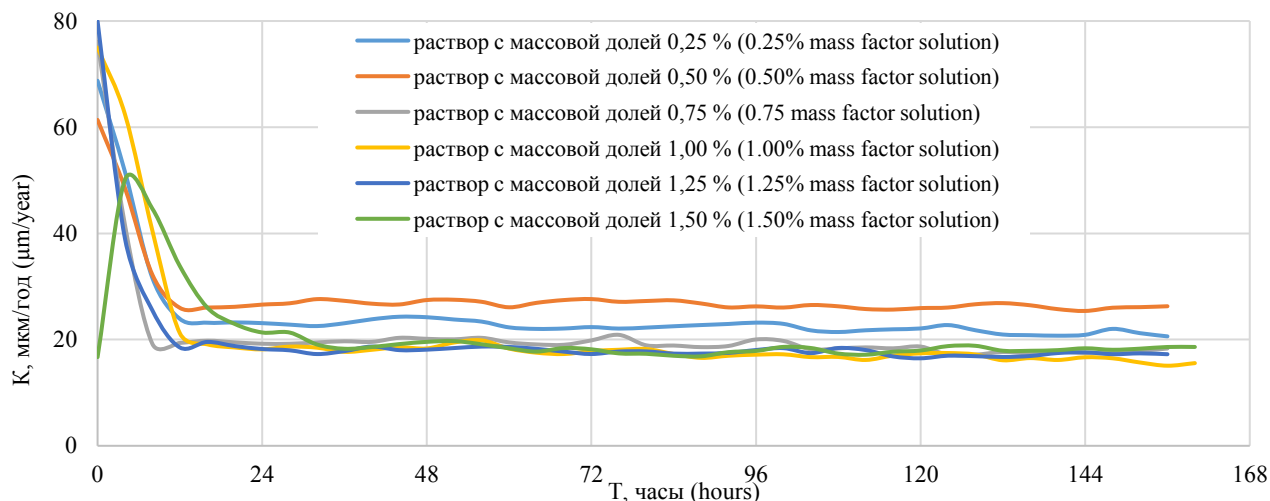


Рисунок 3. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты
Figure 3. The uniform corrosion rate kinetics of tinplate in the interaction with citric acid solutions

Как видно из рисунка 3, для растворов лимонной кислоты с массовой долей 0,25–1,25% в начале испытания наблюдается максимальная скорость равномерной коррозии (61,38–79,96 мкм/год), которая в течение 8–12 ч снижается до стационарного значения, что связано с осаждением на поверхность металла нерастворимых гидроксидов олова и железа, образующихся вследствие гидролиза цитратов.

Для раствора с массовой долей 1,50% в течение 4 ч от начала испытания скорость равномерной коррозии увеличивается с 16,71 до 50,10 мкм/год, затем в течение 32 ч снижается до стационарного значения. Такая кинетика процесса объясняется растворением пассивационной плёнки (соединений хрома) и последующим заполнением поверхности жести нерастворимыми продуктами коррозии.

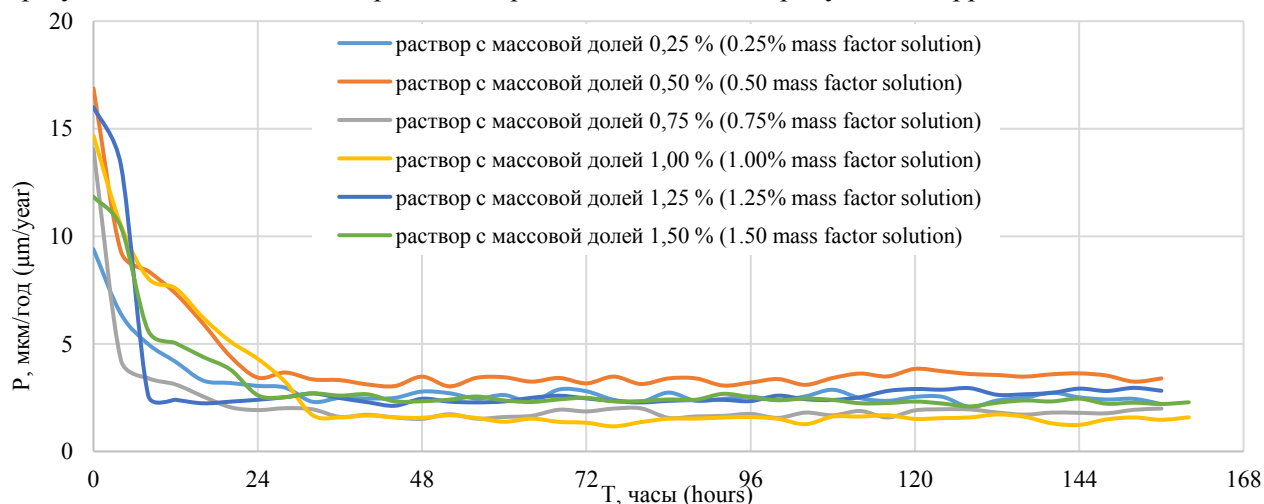


Рисунок 4. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты
Figure 4. The pitting corrosion rate kinetics of tinplate in the interaction with citric acid solutions

Из рисунка 4 видно, что для всех растворов лимонной кислоты в начале испытания наблюдаются максимальные значения скорости

питтинговой коррозии (9,40–16,89 мкм/год), которые в течение 8–32 ч снижаются до стационарных значений (таблица 4).

Таблица 4.

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с растворами лимонной кислоты

Table 4.

Corrosion process parameters of tinplate in the interaction with citric acid solutions

Массовая доля лимонной кислоты, % Citric acid mass fraction, %	Параметры процесса коррозии		Corrosion process parameters	
	равномерной uniform		питтинговой pitting	
	$\bar{K}_{\text{ст}} \pm S_K$, мкм/год $\mu\text{m/year}$	n	$\bar{P}_{\text{ст}} \pm S_P$, мкм/год $\mu\text{m/year}$	n
0,25	$22,42 \pm 0,99$	37	$2,57 \pm 0,27$	36
0,50	$26,56 \pm 0,62$	37	$3,93 \pm 0,21$	34
0,75	$18,94 \pm 0,97$	38	$1,78 \pm 0,17$	35
1,00	$17,42 \pm 1,10$	37	$1,52 \pm 0,14$	33
1,25	$17,78 \pm 0,68$	37	$2,53 \pm 0,23$	38
1,50	$18,21 \pm 0,71$	33	$2,39 \pm 0,15$	35

Из данных таблицы 4 видно, что для растворов лимонной кислоты стационарные значения скоростей равномерной коррозии в 7–11 раз больше стационарных значений скоростей питтинговой коррозии, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия.

Исходя из средних стационарных значений скорости равномерной коррозии, наибольшей агрессивностью по отношению к ЭЖК обладает раствор лимонной кислоты с массовой долей 0,50%. Для растворов с массовой долей 0,75–1,50% стационарное значение скорости равномерной коррозии практически не изменяется при увеличении концентрации, что связано с уменьшением степени диссоциации кислоты в растворе [21].

С учётом результатов, полученных для однокомпонентных растворов, были выбраны двухкомпонентные коррозионные среды следующего состава:

- 0,25% лимонной кислоты + 0,25% щавелевой кислоты;
- 0,25% лимонной кислоты + 0,50% щавелевой кислоты;
- 0,50% лимонной кислоты + 0,25% щавелевой кислоты;
- 0,50% лимонной кислоты + 0,50% щавелевой кислоты.

На рисунках 5 и 6 представлены графики, отражающие кинетику коррозионного процесса при взаимодействии ЭЖК с двухкомпонентными коррозионными средами.

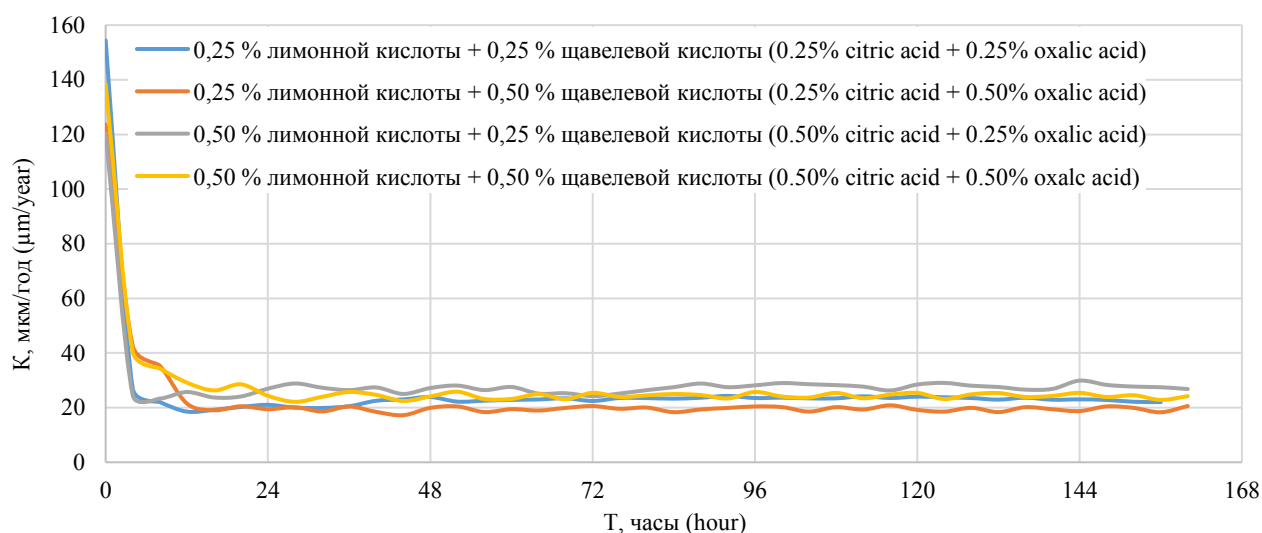


Рисунок 5. Кинетика скорости равномерной коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными средами
Figure 5. The uniform corrosion rate kinetics of tinplate in the interaction with two-component media

Как видно из рисунка 5, в начале испытания скорость равномерной коррозии имеет максимальное значение (120,40–154,38 мкм/год), стационарный режим устанавливается в течение

4–16 ч, т. е. кинетика скорости равномерной коррозии аналогична кинетике процесса при взаимодействии с однокомпонентными растворами.

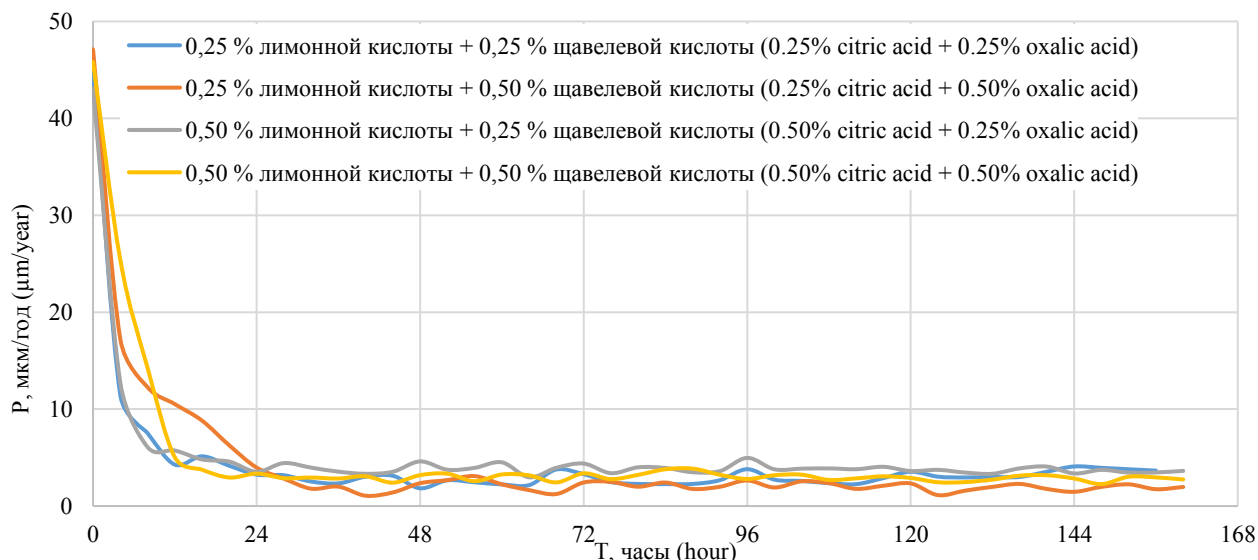


Рисунок 6. Кинетика скорости питтинговой коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными средами
Figure 6. The pitting corrosion rate kinetics of tinplate in the interaction with two-component media

Скорость питтинговой коррозии (рисунок 6) в начале испытания имеет максимальное значение (43,10–47,12 мкм/год), стационарный режим устанавливается в течение 12–28 ч –

кинетика процесса аналогична кинетике при взаимодействии с однокомпонентными растворами (таблица 5).

Таблица 5.

Параметры процесса коррозии ЭЖК при взаимодействии с двухкомпонентными коррозионными средами

Table 5.

Corrosion process parameters of tinplate in the interaction with two-component media

Состав коррозионной среды The corrosive medium composition	Параметры процесса коррозии Corrosion process parameters					
	равномерной uniform			питтинговой pitting		
	K_a , мкм/год ($\mu\text{m}/\text{year}$)	$\bar{K}_{\text{ст}} \pm S_K$, мкм/год ($\mu\text{m}/\text{year}$)	n	P_a , мкм/год ($\mu\text{m}/\text{year}$)	$\bar{P}_{\text{ст}} \pm S_P$, мкм/год ($\mu\text{m}/\text{year}$)	n
0,25% л. к. ¹ + 0,25% щ. к. ² 0.25% c. a. ¹ + 0.25% o.a. ²	23,13	22,58 $\pm$ 1,44	38	3,05	2,91 $\pm$ 0,61	34
0,25% л. к. ¹ + 0,50% щ. к. ² 0.25% c. a. ¹ + 0.50% o.a. ²	20,72	19,56 $\pm$ 0,92	38	2,55	2,04 $\pm$ 0,48	34
0,50% л. к. ¹ + 0,25% щ. к. ² 0.50% c. a. ¹ + 0.25% o.a. ²	25,65	26,93 $\pm$ 1,61	40	3,80	3,85 $\pm$ 0,45	37
0,50% л. к. ¹ + 0,50% щ. к. ² 0.50% c. a. ¹ + 0.50% o.a. ²	23,22	24,43 $\pm$ 1,22	37	3,24	3,00 $\pm$ 0,38	37
Сокращения: 1 – лимонная кислота; 2 – щавелевая кислота Abbreviations: 1 – citric acid; 2 – oxalic acid						

Из таблицы 5 видно, что для двухкомпонентных растворов средние стационарные значения скорости равномерной коррозии в 7–10 раз больше средних стационарных значений скорости питтинговой коррозии, т. е. процесс характеризуется как равномерная коррозия. Средние экспериментальные значения стационарных скоростей равномерной и питтинговой коррозии соответствуют рассчитанным аддитивным значениям. При этом начальные скорости равномерной и питтинговой коррозии близки к соответствующим значениям

для соответствующих растворов щавелевой кислоты. Таким образом, в начале испытания кинетика процесса формируется за счёт действия щавелевой кислоты, а в стационарном режиме – за счёт аддитивного эффекта.

На основании экспериментальных данных для растворов лимонной и щавелевой кислот были рассчитаны аддитивные значения стационарных скоростей равномерной коррозии для двухкомпонентных сред. Посредством программы Table Curve 3D построена поверхность (рисунок 7).

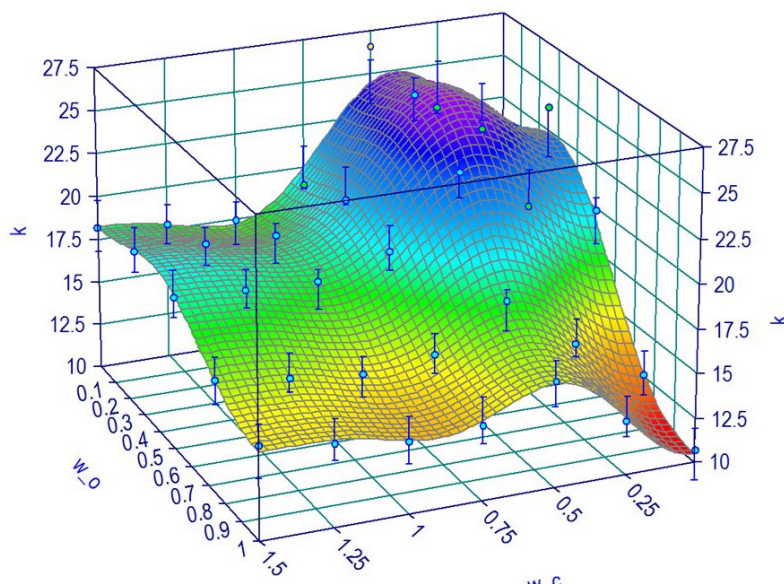


Рисунок 7. Аддитивные значения стационарной скорости равномерной коррозии: w_c – массовая доля лимонной кислоты в растворе (%); w_o – массовая доля щавелевой кислоты в растворе (%); k – скорость равномерной коррозии (мкм/год)

Figure 7. Uniform corrosion rate additive values: w_c – citric acid mass factor (%); w_o – oxalic acid mass factor (%); k – uniform corrosion rate ($\mu\text{m}/\text{year}$)

Путём математической обработки было установлено, что максимальное значение стационарной скорости равномерной коррозии соответствует двухкомпонентной среде, содержащей 0,40% лимонной и 0,30% – щавелевой кислоты, т. е. такая среда является наиболее агрессивной по отношению к ЭЖК. Это подтверждается экспериментальными данными – среднее стационарное значение скорости равномерной коррозии для данной среды составляет $28,18 \pm 1,91$ мкм/год.

Заключение

1. В ходе исследования была изучена кинетика процесса коррозии белой консервной жести электролитического лужения при взаимодействии с модельными средами – растворами щавелевой и лимонной кислот, а также их смесями. Было установлено, что при взаимодействии с модельными средами процесс имеет равномерный характер – скорость равномерной коррозии в 7 – 11 раз больше скорости питтинга.

2. Было установлено, что наиболее агрессивными по отношению к белой консервной

жести электролитического лужения являются растворы щавелевой кислоты с массовыми долями 0,25 и 0,50% и растворы лимонной кислоты с массовыми долями 0,25 и 0,50%. На основании этих данных был выбран состав двухкомпонентных коррозионных сред.

3. Для модельных сред, содержащих смесь лимонной и щавелевой кислот, кинетика коррозионного процесса формируется за счёт действия двух компонентов: в начале процесса – за счёт действия щавелевой кислоты, в стационарном режиме – за счёт аддитивного эффекта. На основании экспериментальных данных и путём математической обработки было установлено, что наиболее агрессивной является двухкомпонентная среда, содержащая 0,40% лимонной и 0,30% щавелевой кислоты.

4. Поскольку упаковка, изготовленная из ЭЖК, предназначена для длительного хранения продукции, в качестве модельной коррозионной среды, имитирующей овощные консервы, целесообразно использовать раствор, содержащий 0,40% лимонной и 0,30% щавелевой кислоты, т. к. он является наиболее агрессивным.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Семёнова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2010. 416 с.
- 2 Abdel-Rahman N.A.-G. Tin-plate Corrosion in Canned Foods // Journal of Global Biosciences. 2015. V. 4. № 7. P. 2966–2971.
- 3 Андрущенко Е.А., Товстокопа Н.С. Классификация фруктовых соков и компотов по степени их коррозионной агрессивности // Пищевая промышленность. 1986. № 11. С. 48–49.

- 4 Шавырин В.А., Товстокопа Н.С., Чавчанидзе А.Ш., Тимофеева Н.Ю. и др. Соответствие между десятибалльной шкалой коррозионной стойкости металлических тарных материалов и классификацией консервов по степени коррозионной агрессивности. // Практика противокоррозионной защиты. 2011. № 1. С. 56–60.

- 5 Salt F.W., Thomas J.G.N. The anaerobic corrosion of tin in anthocyanin solutions and fruit syrups // Journal of Applied Chemistry. 1957. V. 7. № 5. P. 231–238. doi: 10.1002/jctb.5010070504

6 Платонова Т.Ф., Бессараб О.В. Исследование коррозионного взаимодействия ЭЖК с водными растворами органических кислот, содержащих антоциановые пигменты // Пищевая промышленность. 2018. № 12. С. 77–79

7 Haruna K., Obot I.B., Ankah N.K., Sorour A.A. et al. Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment // Journal of Molecular Liquids. 2018. V. 264. P. 515–525. doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.058

8 Бессараб О.В., Платонова Т.Ф. Использование пищевых добавок для повышения качества и безопасности фруктовых консервов в металлической упаковке // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 3 (77). С. 170–175. doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-170-175

9 Che Y., Han Z., Luo B., Xia D. et al. Corrosion Mechanism Differences of Tinplate in Aerated and Deaerated Citric Acid Solution // International Journal Of Electrochemical Science. 2012. V. 7. P. 9997–10007.

10 Abdel-Moemin A.R. Oxalate Content of Egyptian Grown Fruits and Vegetables and Daily Common Herbs // Journal of Food Research. 2014. V. 3. № 3. P. 66–77. doi:10.5539/jfr.v3n3p66

11 Нечаев А.П., Траубенберг С.Е., Кочеткова А.А., Колпакова В.В. и др. Пищевая химия. СПб: ГИОРД, 2015. 672 с.

12 Ануфриев Н.Г. Применение методов поляризационного сопротивления и амперометрии нулевого сопротивления для изучения коррозионного поведения металлов в водных средах // Практика противокоррозионной защиты. 2003. № 4. С. 10–13.

13 Чавчанидзе А.Ш., Ракоч А.Г., Тимофеева Н.Ю., Базаркин А.Ю. Электрохимические исследования коррозионной стойкости металлических материалов в пищевых средах // Коррозия: материалы и защита. 2008. № 12. С. 10–16.

14 Ануфриев Н.Г. Новые возможности применения метода линейного поляризационного сопротивления в коррозионных исследованиях и на практике. // Коррозия: материалы, защита. 2012. № 1. С. 36–43.

15 Андрущенко Е.А. и др. Оценка коррозионной агрессивности консервных сред методом поляризационного сопротивления // Защита металлов. 1987. Т. 23. № 5. С. 862–865.

16 Шавырин В.А., Базаркин А.Ю., Чавчанидзе А.Ш., Тимофеева Н.Ю. Экспресс-метод коррозионных испытаний консервных банок // Продукты длительного хранения. 2009. № 3. С. 12–14.

17 Шейхет Ф.И. Материаловедение химикатов, красителей и моющих средств. М.: Легкая индустрия, 1969. 324 с.

18 Семёнова М.Г., Корнев В.И. Комплексоны кобальта (II) и никеля(II) в водных растворах щавелевой кислоты // Химическая физика и мезоскопия. 2010. Т. 12. № 1. С. 131–138.

19 Характерные и специфические реакции катионов олова. Портал медицинских лекций. URL: <https://medlec.org/lek2-50007.html>

20 Селезнев К.А. Аналитическая химия. Качественный полумикроанализ и количественный анализ: изд. 3-е, испр. М: Высшая школа, 1973. 246 с.

21 Кварацхелия Р.К., Кварацхелия Е.Р. О диссоциации слабых двух- и трехосновных органических кислот, участвующих в цикле Кребса // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 2. С. 235–238.

REFERENCES

1 Semyonova I.V., Florianovich G.M., Horoshilov A.V. Korroziya i zashhita ot korrozii [Corrosion and corrosion protection]. Moscow, Fizmatlit, 2010. 416 p. (in Russian).

2 Abdel-Rahman N.A.-G. Tin-plate Corrosion in Canned Foods. Journal of Global Biosciences. 2015. vol. 4. no. 7. pp. 2966–2971.

3 Andryushhenko E.A., Tovstokora N.S. Classification of fruit juices and compotes by the degree of their corrosivity. Pishhevaya promyshlennost' [Food industry]. 1986. no. 11. pp. 48–49. (in Russian).

4 Shavyrin V.A., Tovstokora N.S., Chavchanidze A.Sh., Timofeeva N.Yu. et al. Correlation between a scale of one to ten for corrosion resistance metallic packing materials and classification of canned food ranking in terms of its corrosion activity. Praktika protivokorroziionnoj zashhity [Practice anti-corrosion protection]. 2011. no. 1. pp. 56–60. (in Russian).

5 Salt F.W., Thomas J.G.N. The anaerobic corrosion of tin in anthocyanin solutions and fruit syrups. Journal of Applied Chemistry. 1957. vol. 7. no. 5. pp. 231–238. doi: 10.1002/jctb.5010070504

6 Platonova T.F., Bessarab O.V. Investigation of corrosion interaction of electrolytic tinplate with water solutions of organic acids containing anthocian pigments. Pishhevaya promyshlennost' [Food Industry]. 2018. no. 12. pp. 77–79. (in Russian).

7 Haruna K., Obot I.B., Ankah N.K., Sorour A.A. et al. Gelatin: A green corrosion inhibitor for carbon steel in oil well acidizing environment. Journal of Molecular Liquids. 2018. vol. 264. pp. 515–525. doi: 10.1016/j.molliq.2018.05.058

8 Bessarab O.V., Platonova T.F. Usage of food additives for improvement the quality and safety of fruit canned food in metallic packaging. Vestnik VGUIT [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 3 (77). pp. 170–175. doi: 10.20914/2310-1202-2018-3-170-175 (in Russian).

9 Che Y., Han Z., Luo B., Xia D. et al. Corrosion Mechanism Differences of Tinplate in Aerated and Deaerated Citric Acid Solution. International Journal Of Electrochemical Science. 2012. vol. 7. pp. 9997–10007.

10 Abdel-Moemin A.R. Oxalate Content of Egyptian Grown Fruits and Vegetables and Daily Common Herbs. Journal of Food Research. 2014. vol. 3. no. 3. pp. 66–77. doi:10.5539/jfr.v3n3p66

11 Nechaev A.P., Traubenberg S.E., Kochetkova A.A., Kolpakova V.V. et al. Pishhevaya khimiya [Food Chemistry]. St. Petersburg, GIOR, 2015. 672 p. (in Russian).

12 Anufriev N.G. Application of polarization resistance and zero-resistance amperometri methods for investigation of corrosion metal conduct in water media. Praktika protivokorroziionnoj zashhity [Practice anti-corrosion protection]. 2003. no. 4. pp. 10–13. (in Russian).

13 Chavchanidze A.Sh., Rakoch A.G., Timofeeva N.Yu., Bazarkin A.Yu. Electrochemical studies of the corrosion resistance of metallic materials in food environments. Korroziya: materialy i zashhita [Corrosion: materials and protection]. 2008. no. 12. pp. 10–16. (in Russian).

14 Anufriev N.G. New possibilities of applying the method of linear polarization resistance in corrosion studies and in practice. Korroziya: materialy i zashhita [Corrosion: materials, protection]. 2012. no. 1. pp. 36–43. (in Russian).

15 Andryushhenko E.A. et al. Evaluation of corrosiveness of canning media by the method of polarization resistance. Zashhita metallov [Protection of metals]. 1987. vol. 23. no. 5. pp. 862–865. (in Russian).

16 Shavirin V.A., Bazarkin A.Yu., Chavchanidze A.Sh., Timofeeva N.Yu. Express method of corrosion testing of cans. *Produkty dlitel'nogo khraneniya* [Durable storage products]. 2009. no. 3. pp. 12–14. (in Russian).

17 Shejxet F.I. Materialovedenie khimikatov, krasitelej i moyushhikh sredstv [Materials science of chemicals, dyes and detergents]. Moscow, Legkaya industriya, 1969. 324 p. (in Russian).

18 Semyonova M.G., Kornev V.I. Complex compounds of cobalt(II) and nickel(II) in aqueous oxalic acid solutions. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy]. 2010. vol. 12. no. 1. pp. 131–138. (in Russian).

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Ольга В. Бессараб зав. отделом, отдел тары и упаковки, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования, Школьная ул., 19, г. Видное, Ленинский район, Московская область, 142703 Россия, upakovka@vniitek.ru

Татьяна Ф. Платонова к.т.н., ведущий научный сотрудник, отдел тары и упаковки, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования, Школьная ул., 19, г. Видное, Ленинский район, Московская область, 142703 Россия, platokora@yandex.ru

Ирина В. Протункевич инженер-исследователь, отдел тары и упаковки, Всероссийский научно-исследовательский институт технологии консервирования, Школьная ул., 19, г. Видное, Ленинский район, Московская область, 142703 Россия, irina.protunkevitch@yandex.ru

Андрей Н. Петров д.т.н., директор, ВНИИТеК - филиал ФГБНУ "ФНЦ пищевых систем им. В.М. Горбатова" РАН, Школьная ул., 19, г. Видное, Ленинский район, Московская область, 142703 Россия, vniitekpetrov@vniitek.ru

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Ольга В. Бессараб обзор литературных источников по исследуемой проблеме, написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

Татьяна Ф. Платонова консультирование в ходе исследования, провела эксперимент, выполнила расчёты

Ирина В. Протункевич провела эксперимент, выполнила расчёты

Андрей Н. Петров общее руководство

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 10.01.2019

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 18.02.2019

19 Kharakternye i spetsificheskie reaktsii kationov olova. Portal meditsinskikh lektсий [Characteristic and specific reactions of tin cations. Medical Lectures Portal]. Available at: <https://medlec.org/lek2-50007.html> (in Russian).

20 Seleznev K.A. Analiticheskaya khimiya. Kachestvennyj polumikroanaliz i kolichestvennyj analiz [Analytical chemistry. Qualitative semi-microanalysis and quantitative analysis]. Moscow, Vysshaya shkola, 1973. 246 p. (in Russian).

21 Kvaraczeliya R.K., Kvaraczeliya E.R. About the dissociation of weak two- and tribasic organic acids involved in the Krebs cycle. *Ehlektrokhimiya* [Electrochemistry]. 2009. vol. 45. no. 2. pp. 235–238. (in Russian).

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Olga V. Bessarab head of laboratory, tare and packaging laboratory, Russian Research Institute of Canning Technology, Shkolnaya st., 78, Vidnoe place, Leninskiy district, Moscow region, 142703, Russia, upakovka@vniitek.ru

Tatyana F. Platonova Cand. Sci. (Engin.), leading researcher, tare and packaging laboratory, Russian Research Institute of Canning Technology, Shkolnaya st., 78, Vidnoe place, Leninskiy district, Moscow region, 142703, Russia, platokora@yandex.ru

Irina V. Protunkevitch engineer-researcher, tare and packaging laboratory, Russian Research Institute of Canning Technology, Shkolnaya st., 78, Vidnoe place, Leninskiy district, Moscow region, 142703, Russia, irina.protunkevitch@yandex.ru

Andrej N. Petrov Doct. Sci. (Engin.), Director, VNIITEK - a branch of the FSBI "FBC Food Systems named after VM Gorbatov" RAS, Shkolnaya st., 78, Vidnoe place, Leninskiy district, Moscow region, 142703, Russia, vniitekpetrov@vniitek.ru

CONTRIBUTION

Olga V. Bessarab review of the literature on an investigated problem, wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

Tatyana F. Platonova consultation during the study, conducted an experiment, performed computations

Irina V. Protunkevitch conducted an experiment, performed computations

Andrej N. Petrov general leadership

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 1.10.2019

ACCEPTED 2.18.2019