

УДК 620.197.2: 621.794.61

Сухорукова В.А., Абрашов А.А., Руссу В.В., Колесникова А.В.  
ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева», Москва, Российская Федерация

## ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИ ЛУЖЕНОЙ ЖЕСТИ

Электролитически луженая (белая) жесь — это стальная полоса с покрытием из чистого олова, широко применяемая в пищевой промышленности для производства консервной тары. [1]. Из-за особенностей хранения продуктов такая жесь должна обладать рядом важных свойств.

При стерилизации пищевые компоненты, содержащие серу, превращаются в сульфид-ионы, вызывающие сульфидную коррозию. В результате на поверхности образуется прочная пленка  $\text{SnS-FeS}$ , которая разрушает стенки банок и может загрязнять продукт. Также важно, чтобы олово сохраняло коррозионную стойкость на протяжении всего срока хранения. Для защиты белую жесь покрывают пищевым лаком или эмалью, устойчивыми к химическому и термическому воздействию. [2].

В последние годы наблюдается тенденция уменьшения толщины оловянного слоя с целью экономии олова и повышения производительности. Однако тонкое покрытие более пористое и хуже защищает металл. Частично это компенсируется операцией оплавления, но она приводит к образованию оксидной пленки, ухудшающей адгезию наносимых в дальнейшем лаков и эмалей [3].

После стадии оплавления на некоторых предприятиях осуществляется процесс электрохимической катодной хроматной пассивации, в ходе которого оксидные пленки растворяются, а образующиеся по реакциям 3-5 хромсодержащие пленки повышают защитную способность покрытия.



Толщина хромсодержащих пассивирующих пленок зависит от состава раствора и режимов пассивации и должна находиться в диапазоне 0,03-0,4 мкм, который обеспечивает необходимую адгезию наносимых лаков и эмалей.

Однако соединения CrVI являются высокотоксичными и канцерогенными, использование которых в рабочих растворах может привести к загрязнению окружающей среды, а также представлять потенциальную опасность для пищевой продукции, поэтому актуально разработать технологию осаждения бесхромовых покрытий с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Согласно данным литературы, возможной альтернативой хромсодержащим пассивирующим покрытиям на электролитически луженой жести являются конверсионные покрытия на основе соединений циркония и титана. Также экологически безопасными и эффективными ингибиторами коррозии олова считаются соли редкоземельных металлов, такие как церий и лантан.

В данной работе рассматривается разработка процесса нанесения защитных цирконийсодержащих конверсионных покрытий. В качестве образцов использовались пластины луженой жести с толщиной олова 0,2 мкм, применяемые в производстве консервной тары.

Для сравнения использовались хромсодержащие покрытия, наносимые из раствора  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (25 г/л) при температуре 40–45 °С, pH 4,2, плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup> и времени обработки 2 с.

Конвертирующие растворы готовили на основе гексафторциркониевой кислоты с добавлением органической добавки.

Для ускоренной оценки защитной способности конверсионных покрытий использовали экспресс метод - метод капли с применением раствора Акимова, содержащего:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  82 г/л, NaCl 33 г/л, 0,1н HCl 13 мл/л.

Известно, что пассивные пленки можно получать как химическим, так и электрохимическим способом. Поэтому в настоящей работе также исследован процесс электрохимического осаждения Zr-содержащих покрытий на луженой жести.

Выяснено, что при плотности тока 0,5 А/дм<sup>2</sup> продолжительность электрохимического осаждения сокращается с 60 до 2–10 секунд, а толщина покрытия увеличивается с 250 до 330–340 нм.

Учитывая, что дефекты пищевого лака, такие как царапины и сколы, приводят к непосредственному контакту пищевых продуктов с пассивированным оловом, были проведены специальные тесты для оценки его устойчивости к пищевой обработке и стерилизации. Оценены коррозионная стойкость в модельных пищевых средах [4], устойчивость к окрашиванию и устойчивость к атмосферной коррозии.

Устойчивость к коррозии в модельных пищевых средах зависит от использования растворов, содержащих органические кислоты, присутствующие в пищевых продуктах. Эта оценка проводилась путем

погружения образцов в модельные растворы. Были выбраны следующие пять растворов: 0.5% уксусная кислота и 2,0 % NaCl; 0,5 % лимонная кислота; 0.1 %-ная молочная кислота; 0.5% лимонная кислота + 3 % этиловый спирт. Все растворы были приготовлены на деминерализованной воде. Образцы для испытаний выдерживали при температуре 100 °С. После охлаждения поверхность проверяли на наличие пятен и потемнения, уменьшение отражательной способности и образование пузырей, чтобы оценить способность покрытия выдерживать условия пищевой обработки.

Результаты показывают значительную потерю блеска и цвета всех протестированных образцов непассивированной луженой жести во всех средах и, особенно, в 0.1%-ной молочной кислоте. На некоторых образцах наблюдалось появление продуктов коррозии олова. Следует обратить внимание, что коррозия железа не наблюдалась.

Поскольку, в реальных условиях эксплуатации консервная тара покрывается пищевым лаком, дальнейшие исследования проводили на лакированных образцах.

Образцы без дополнительной обработки начинала корродировать уже через 60 часов. Если олово предварительно пассивировать, коррозия появляется гораздо позже – до 2400 часов. Особенно хорошо показала себя пластинки с цирконийсодержащим электрохимическим покрытием, которое защищает лучше, чем хромовые или химические аналоги.

Для определения стойкости исследуемых покрытий к сульфидной коррозии были проведены испытания в растворе, содержащем L-цистеин гидрохлорид (рис. 1).

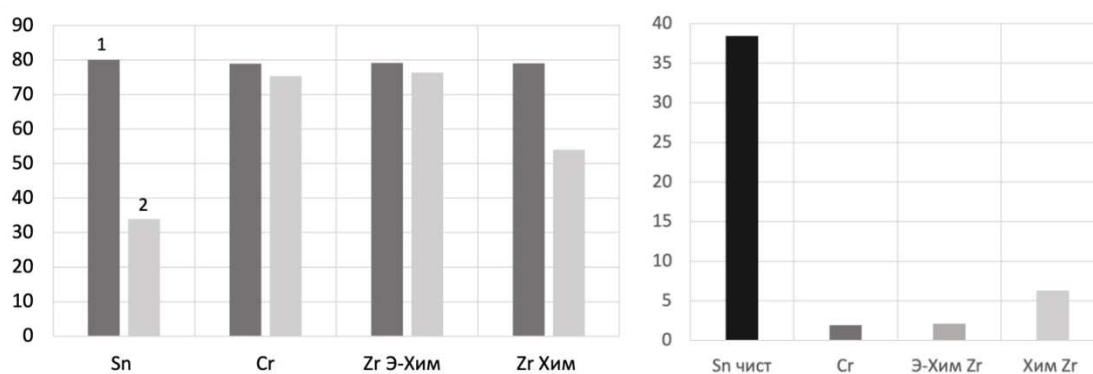


Рис. 1. Изменение отражательной способности (а) и цвета  $\Delta E^*$  (б) поверхности белой жести с защитным покрытием после коррозионных испытаний

- 1 – Отражательная способность до испытаний, %;  
2 – Отражательная способность после испытаний, %

Установлено, что после испытаний в данном растворе на поверхности непассивированного олова образуется прочная сульфидная синевато-коричневая пленка SnS-FeS. Отражательная способность при этом снижается с 80.1 до 33.9 %, цвет при этом изменяется на 38 ед. На пассивированных электрохимически образцах очаги сульфидной коррозии не образуются, при этом отражательная способность практически не изменяется. Следует обратить внимание, что отражательная способность химических цирконийсодержащих покрытий снижается с 79.1 до 54 %, цвет при этом снижается на 6.32 ед.

Сравнение токов коррозии оловянного покрытия с пассивирующим конверсионным покрытием показывает, что по защитной способности Zr-содержащее покрытие, полученное электрохимическим способом, несколько превосходит хромсодержащее покрытие ( $i_{\text{кор}} = 4,52 \cdot 10^{-4}$  мА/см<sup>2</sup>), токи коррозии равны  $1,9 \cdot 10^{-4}$  и  $4,52 \cdot 10^{-4}$  мА/см<sup>2</sup> соответственно. Следует обратить внимание, что скорость коррозии олова без покрытия составляет  $2,29 \cdot 10^{-3}$  мА/см<sup>2</sup>.

Таким образом, установлено, что, в условиях, когда толщина оловянного покрытия составляет 0,2 мкм, при пассивации в растворах на основе H<sub>2</sub>ZrF<sub>6</sub> коррозионная стойкость электролитически луженой жести повышается.

Испытания на адгезию показали, что на всех без исключения образцах лаковое покрытие не отслаивалось и целостность его сохранялась, что свидетельствует о его высокой адгезии к поверхности пассивированной электролитически луженой жести.

## ЛИТЕРАТУРА

1. D. Yfantis, A. Yfantis, B. Tzalas and D.Schmeisser, A New, Chrome-Free Passivation Method of Tinplate Used in the Canning Industry, *CORROSION*, 2000, 56, no 7, 700-708. <https://doi.org/10.5006/1.3280573>
2. Montanari A., Zurlini C. Influence of side stripe on the corrosion of unlacquered tinplate cans for food preserves // *Packaging Technology and Science*. 2017. Vol. 31. No 1. P. 15-25. doi:10.1002/pts.2339.
3. Sharma A., Jang Y.J., Jung, J.P. Effect of current density on morphology of electroplated tin // *Surface Engineering*. 2014. Vol. 31. No 6. P. 458-464. doi:10.1179/1743294414y.00000000427
4. Инструкция 2.3.3.10-15-89-2005 Санитарно-гигиеническая оценка лакированной консервной тары. Постановление главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 26.12.2005 №251.