

## КОРРОЗИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛАКИРОВАННОЙ БЕЛОЙ ЖЕСТИ В ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

*\*Технологический факультет  
Сараевского Сербского университета, г. Зворник,  
Республика Сербская, Босния и Герцеговина  
\*\*Институт пищевой технологии и биохимии,  
Сельскохозяйственный факультет Белградского университета  
ул. Неманина, 6, 11080, Земун, Белград, Сербия и Черногория*

Проблемой коррозии жестяной тары для фруктов и овощей занималось значительное число авторов. При этом скорость коррозии определялась различными электрохимическими методами [1–6]. В этой статье используется метод спектроскопии электрохимического импеданса применительно к исследованию лакированной белой жести, из которой изготавливаются жестяные банки, содержащие смесь органических кислот, являющейся естественным продуктом (например, вишней). Растворы лимонной кислоты содержатся в естественном состоянии в сливе, растворы яблочной кислоты содержатся в каше абрикоса. Растворы NaCl содержатся в продукте стерильного гороха. Эти продукты чаще всего являются составными частями продуктов, находящихся в консервной таре. Очевидно, что коррозию консервной тары с пищевыми продуктами можно анализировать и измерять методом спектроскопии электрохимического импеданса (СЭИ), на что уже указывалось в литературе [7–11].

Целью настоящей работы – моделирование условий, создаваемых внутри тары с консервами и определение степени повреждений лака под воздействием органических кислот при использовании метода СЭИ. Это позволяло разработать методы определения скорости коррозии лакированной белой жести для тары, наполненной соответствующими органическими кислотами, используемыми в пищевой промышленности.

### **Экспериментальная часть**

*Материалы и методы.* В работе использована электрохимическая ячейка объемом 200 см<sup>3</sup> с неизотермической связью рабочего электрода и электрода сравнения. В качестве рабочих электродов использованы пластины размерами 1×1 см, вырезанные из консервных банок из лакированной белой жести (“Сартид 1913 д.д.” “Белые жести”, г. Шабац), толщиной 0,26 мм, покрытые слоем олова 8,4/8,4 г/м<sup>2</sup>, краскат (Т-3) с нанесением золотисто-желтого лака 5,2 г/м<sup>2</sup>.

Банки, наполненные соответствующими органическими кислотами, складировались в течение 36 месяцев при температуре 35–37<sup>0</sup>С.

Вспомогательным электродом была сетка, изготовленная из платиновой проволоки диаметром 0,3 мм. Электродом сравнения сослужил насыщенный каломельный электрод (НКЭ).

Электрохимическая ячейка была герметичной, и на ней монтировалась плоская крышка с отверстиями, через которые были проведены трубки, подводящие азот, (а также для удаления азота) и токоподводы для платинового и насыщенного каломельного электродов.

Блок-схема измерительной системы СЭИ изображена на рис.1.

Электрохимическая ячейка связана с прибором для анализа частотного отклика. Использована установка фирмы Princeton Applied Research (PAR), SAD, модель 5301. Установка для анализа частотного отклика содержит несколько отдельных частей: генератор входного сигнала (ГВС), который обеспечивал изменение частот синусоидальной формы в интервале от 5·10<sup>-2</sup> до 6·10<sup>4</sup> Hz; потенциостат-гальваностат, модель 273, фирмы PAR, SAD, фазочувствительный детектор, (ФОД) и усилитель модели 5206, который при сравнении входной и выходной волны измерительной ячейки

дает разницу в фазовых углах между ними и отношение их максимальных амплитуд. Получаемый сигнал регистрировался на X-Y принтере модели 2000 Recorder Firms Huston Instruments, SAD.

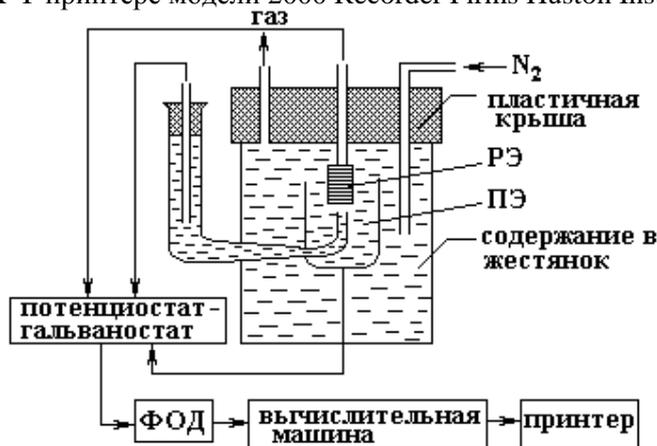


Рис. 1. Блок схема измерительной системы: РЭ – рабочий электрод; ПЭ – вспомогательный электрод (Pt); ФОД – фазочувствительный детектор

Установка для анализа частотного отклика коммутировалась с ЭВМ IBM PC2, в память которой вносились все данные с помощью программы IDA. На этой основе осуществлялась комплексная обработка измерений, их изображение в виде определенного эквивалентного контура и вычисление конечного результата.

Что касается способа измерения, то в каждом отдельном эксперименте были измерены параметры, определяющие электрохимический импеданс ячейки вместе с системным варьированием частот внутри упомянутого объема. В работе выбран шаг изменения частот от 10 точек при переходе от высоких к низким частотам.

Все опыты проводились в атмосфере чистого азота, которая создавалась так, что экстрачистый азот пропускали через раствор для очистки газа сквозь колонны наполненные  $P_2O_5$  и, наконец сквозь колонну с молекулярными ситами объема  $3 \cdot 10^{-10}$  м. Раствор для очистки азота состоял из аммонийметаванадата ( $NH_4VO_3$ ), HCl,  $3xD_{вод}$ , а на дне емкости находились 25 г амальгамированного цинка чистоты 99,999 [12, 13].

Перед каждым измерением электрохимическая система стабилизировалась в течении одного часа.

Лакированная белая жесь была обработана смесью кислот, представляющих собой смесь совокупных органических кислот, находящихся в консервах, наполненных пастеризованной вишней: лимонная кислота – 0,02–0,4%; яблочная кислота – 0,61 – 1,84%, щавелевая кислота – 0,008%, салициловая кислота – 0,004 (0,5% раствора лимонной кислоты, потому, что в консервах, содержащих пастеризованные половинки сливы содержание лимонной кислоты составляет 0,4 – 0,5%: [14]; 1,1% раствора яблочной кислоты, так как, содержание этой кислоты в пастеризованной каше абрикоса достигает 1 – 1,1%; [14, 15]; 0,7% раствора NaCl (в стерилизованном горохе 0,5–0,7% [14, 15]).

#### Результаты и их обсуждение

Импеданс является комплексной величиной, поскольку определяется параметрами коррозионного процесса, а также от омическим сопротивлением. Сопротивление и величина емкости непосредственно связаны с качеством изоляционно-защитного слоя (в настоящей работе – лака). Определение параметров коррозионного процесса возможно, если выполняется уравнение:

$$i_o = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

Если анодный процесс определяется диффузионным контролем, уравнение (1) упрощается:

$$i_o = \frac{b_a}{2,3} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (2)$$

Сравнительный метод определения коррозионного тока может быть осуществлен методом поляризационного сопротивления [16, 17]. Поляризационное сопротивление  $R_p$  является наклоном

поляризационной кривой при коррозионном потенциале  $\frac{\Delta E}{\Delta I}$ . Основные предпосылки для определения поляризационного сопротивления  $R_p$ , можно найти в работах [17–19].

В присутствии защитного слоя, каким является лак, система усложняется ее характеризуют емкостные и индукционные силы и может быть исследована методом СЭИ, что и осуществлено в настоящей работе.

На рис. 2–5 представлены кривые Найквиста, полученные для модельных пластин жести, исследованных в указанных растворах кислот. Полученные кривые являются типичными результатами серии измерений.

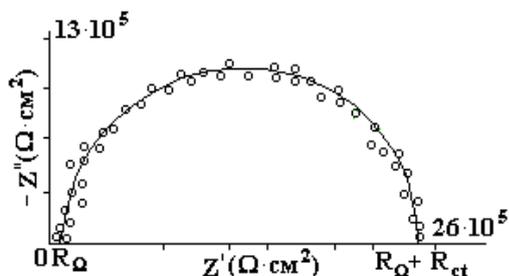


Рис. 2. Кривая Найквиста для жести, исследованной в смеси кислот.  
 $R_\Omega = 92 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 2445,0 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 2445,0 - 92$ ,  $R_{ct} = 2352,2 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

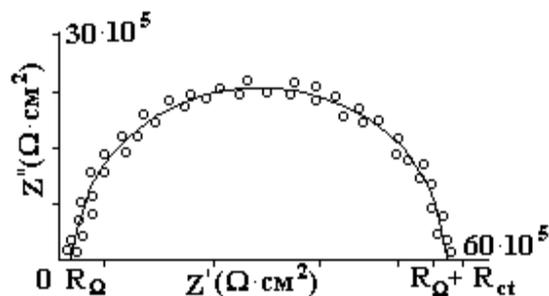


Рис. 3. Кривая Найквиста для жести, исследованной в растворе яблочной кислоты.  
 $R_\Omega = 214 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 5642 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 5642 - 214$ ,  $R_{ct} = 5428 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

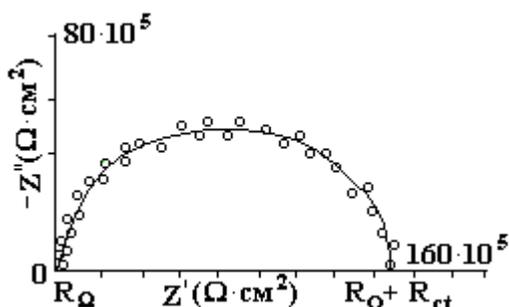


Рис. 4. Кривая Найквиста для жести, исследованной в растворе лимонной кислоты.  
 $R_\Omega = 285,7 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 12571 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 12571 - 285,7$ ,  $R_{ct} = 12285,3 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

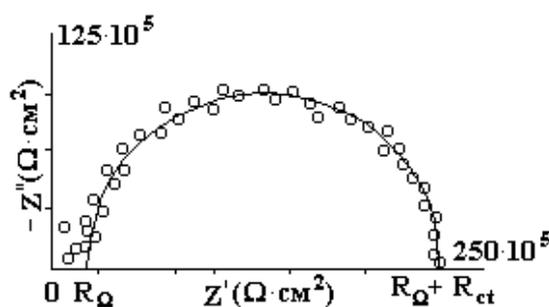


Рис. 5. Кривая Найквиста для жести, исследованной в растворе NaCl.  
 $R_\Omega = 2083 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  $R_\Omega + R_{ct} = 21131 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$ ,  
 $R_{ct} = 21131 - 2083$ ,  $R_{ct} = 19048 \text{ к}\Omega\cdot\text{см}^2$

Результатом измерений системы СЭИ является эквивалентный контур электрохимической реакции, заранее неизвестный для исследуемой. Поэтому обычно принимается определенная конфигурация эквивалентного контура, а затем, соответствующими способами находится зависимость, которая одновременно должна удовлетворять экспериментальным точкам и предпочитаемой эквивалентной схеме. Все данные, полученные методом СЭИ, соответствуют эквивалентной схеме, которая в литературе известна как эквивалентная схема Армстронга [20].

На примере снятого спектра импеданса для жести, наполненной смесью органических кислот, объясним метод, с помощью которого определяется параметр, необходимый для вычисления коррозионного тока  $i_0$ . Из рис. 2, видно, что эта кривая соответствует соотношению мнимого и реального импеданса 1:2.

Кривые на рис. 2–5 показывают, что отклик является почти идеальным полукругом, а это значит, что речь идет о классическом эквивалентном контуре (рис. 6) [20]. Тогда диаметр полукруга представляет собой емкостное сопротивление  $R_{ct}$ , являющееся фарадеевским сопротивлением, из которого вычисляется плотность тока коррозии,  $i_0$ :

$$i_0 = \frac{z \cdot F}{R_f \cdot R \cdot T} \quad (3)$$

где:  $z$  – число электронов, участвующих в коррозионной реакции,  $i_0$  – коррозионная плотность тока ( $\text{А/см}^2$ ),  $F$  – константа Фарадея,  $T$  – температура,  $R_f = R_{ct}$  – фарадеевское сопротивление ( $\text{k}\Omega\cdot\text{см}^2$ ),  $R$  – универсальная газовая постоянная.

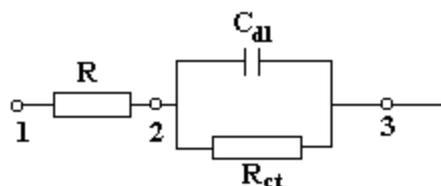


Рис. 6. Эквивалентный контур Армстронга

где:  $R_{\Omega}$  – омическое сопротивление,  $C_{dl}$  – емкость двойного слоя рабочего электрода, остальные пояснения в тексте

Из эквивалентного контура Армстронга видно, что максимальное значение реактивной силы импеданса  $Z$  будет в том числе, когда:

$$i_m \cdot Z = \frac{R_{ct} - R_{\Omega}}{2}, \quad (4)$$

а, следовательно

$$\omega = \frac{1}{c_t (R_{ct} - R_{\Omega})}, \quad (5)$$

и

$$R_f = \frac{z \cdot F}{R \cdot T \cdot i_0} \quad (6)$$

Чтобы обеспечить вычисление, использован вариант –  $Z = 1$ , как самый общий. Если  $Z = 1$ , тогда  $\frac{z \cdot F}{R \cdot T} = 25,6$  мВ. Введением значения  $R_{ct} = R_f$  в уравнение (3) получается  $i_0$ .

Скорость коррозии, чаще всего, вычисляется следующим образом

$$\frac{m}{\rho \cdot s \cdot \tau} = \frac{M}{\rho \cdot z \cdot F} \cdot i_0 \text{ [м/ч]} \rightarrow \text{[мм/год]} \quad (7)$$

где:  $m$  – масса (г);  $\rho$  – плотность корродирующей белой жести, (для олова используется значение  $7,285 \text{ г/см}^3$ );  $i_0$  – коррозионная плотность тока,  $\text{А/см}^2$ ,  $M$  – мольная масса олова,  $118,7 \text{ г/моль}$ ;  $F$  – константа Фарадея;  $s$  – поверхность,  $\text{м}^2$ ;  $\tau$  – время, ч;  $z$  – число электронов, переносимых в электрохимической реакции.

Таким же способом вычислены параметры для всех исследованных образцов.

В табл. 1 представлены коррозионные параметры, плотность тока и скорость коррозии, полученные описанным методом СЭИ, а в табл. 2 представлены аналогичные данные для насыщенных, растворов кислот.

Таблица 1. Значение  $R_f$  плотности тока скорости коррозии, вычисленные методом СЭИ

Кислота	$R_f, \text{k}\Omega\cdot\text{см}^2$	$i_0, \text{А/см}^2$	Скорость коррозии, мм/год
смесь кислот	2352,2	$1,08 \cdot 10^{-8}$	$5,67 \cdot 10^{-4}$
яблочная кислота	5428,0	$4,71 \cdot 10^{-9}$	$2,47 \cdot 10^{-4}$
лимонная кислота	12285,3	$2,08 \cdot 10^{-9}$	$1,08 \cdot 10^{-4}$
раствор NaCl	19048,0	$1,34 \cdot 10^{-9}$	$7,03 \cdot 10^{-4}$

Использованы данные диаграмм Найквиста, поскольку этим способом полукруг точек получается более точным в сравнении с условиями, когда для этих же целей использовалась Боде-диаграмма.

Из кривых Найквиста невозможно определить значения сопротивления в порах  $R_p$  и емкости пленки  $C_c$ . Из вычисления диэлектрической проницаемости по уравнению:

$$\varepsilon_p = \frac{d \cdot c}{\varepsilon \cdot s}, \quad (8)$$

в котором:  $\varepsilon_p$  – относительная проницаемость;  $d$  – толщина пленки (лака);  $c$  – емкость пленки;  $\varepsilon$  – абсолютная проницаемость;  $s$  – поверхность исследованного электрода.

Емкость двойного слоя определяется следующим образом:

$$C_d = \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max} \cdot R_f}. \quad (9)$$

Чтобы можно было вычислить сопротивление поры  $R_p$  и емкость пленки  $C_c$ , а также относительную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon_p$  необходимо достижение пробоя пленки (лака) коррозией, что привело бы к усложнению диаграммы Найквиста, а эквивалентный контур Армстронга стал бы сложнее, чем классический (рис. 7).

Таблица 2. Значения  $R_f$ , плотности коррозионного тока и скорости коррозии, вычисленные методом СЭИ для насыщенных растворов кислот

Кислота	$R_f$ , $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$	$i_0$ , $\text{A/cm}^2$	Скорость коррозии, мм/год
пастеризованный насыщенный раствор лимонной кислоты	1383	$1,85 \cdot 10^{-8}$	$9,73 \cdot 10^{-4}$
пастеризованный насыщенный раствор щавелевой кислоты	1641	$1,56 \cdot 10^{-9}$	$8,19 \cdot 10^{-4}$
пастеризованный насыщенный раствор салицилловой кислоты	1479	$1,73 \cdot 10^{-9}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$

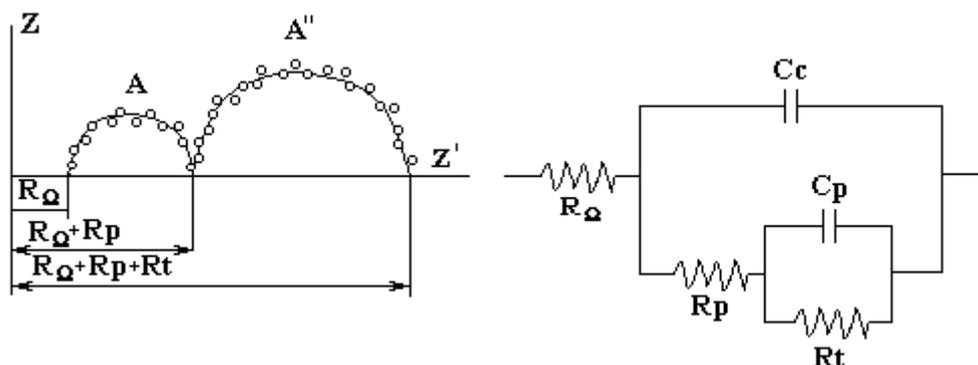


Рис. 7. Диаграмма Найквиста и эквивалентный контур Армстронга в случае пробоя защитного слоя для банок из белой жести

В этом случае сопротивление в порах  $R_p$  соответствует диаметру первого полуокружности, а емкость пленки вычисляется из формулы:

$$C_c = \frac{1}{2\pi \cdot f_{\max} \cdot R_f} \quad (10)$$

где:  $f_{\max}$  – частота при пробое пленки;  $R_p$  – сопротивление в порах.

Поляризационное сопротивление  $R_p$ , определяется при коррозионном потенциале, то есть при  $\eta \rightarrow 0$ , и может измеряться при стационарных и нестационарных условиях поляризации, используя малые амплитуды:  $R_p = \frac{dE}{dI}$ . Уравнение Батлера-Фольмера при допустимых значениях перенапряжения используется в качестве линейного приближения для описания поляризации [21], а в области малых поляризаций в коррозионных процессах использовалось уравнение:

$$i_0 = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}. \quad (11)$$

Если анодный процесс осуществляется при диффузионном контроле, уравнение упрощается:

$$i_o = \frac{b_a}{2,3} \cdot \frac{1}{R_p} \quad (12)$$

Сравнительным методом для определения коррозионного тока является метод поляризационного сопротивления [16, 17]. Основания для использования метода поляризационного сопротивления можно найти в [17, 18].

### Выводы

Подтверждается, что методом спектроскопии электрохимического импеданса можно успешно пользоваться для исследования коррозии жестяной тары, в случае тех электрохимических реакций, для которых можно предложить адекватные конфигурации эквивалентного контура Армстронга, благодаря чему можно удовлетворительным способом, описывать результаты измерений.

На основании полученных результатов можно заключить, что органические кислоты, о которых шла речь, влияют на коррозию белой жести в очень малой степени, если использована качественная белая жесьть и если процесс пассивирования белой жести тоже качественный. В этом случае и адгезия лака на поверхности жести качественная. Это показано и в настоящих исследованиях при измерении коррозии консервных банок, наполненных органическими кислотами и складированных на 36 месяцев при заданной температуре.

Результаты исследований не показали значительной разницы между естественными продуктами и соответствующими кислотами, но она существует, что можно объяснить различным содержанием минеральных компонентов и естественных добавок, естественных образцов.

Полученные результаты показали, что в течение складирования на 36 месяцев скорость коррозии порядка  $10^{-4}$  мм/год, что значительно меньше допустимого значения в 0,12 мм/год.

Установлено, что лакированная белая жесьть, выпускаемая на заводе “Сартид 1913” “Белые жести”, г. Шабац, безопасные для хранения питательных продуктов в течение многолетнего периода.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Mahadeviah M., Eipeson W.E., Balakrisnan K., Sartry L.W.* Application of Polarization Technique for Studying the Corrosion Behaviour of Tinplate with Some Fruit Products // *J. Food Science Technol.* 1975. V. 13. N. 5. P. 234–237.
2. *Kleniewski A.* Polarization Resistance Measurements AC a Guide to the Performance of Lacquered Tinplate // *British. Corrod. J.* 1975. V.10.
3. *Albu-Yaron A., Berthelin N., Chisten J.M., Bagetty J.* Attentative Evaluation of the Potentiokinetic Polarization Technique in Studies of Localized Corrosion of Lacquered Tinplate // *J. Food. Technol.* 1979. V. 14. P. 9–19.
4. *Catala R., Cabanes J.M.* Aplicacion de Tehnicas de Polarization en el Estduio de la Inhibicion dela Corrosion de la Hojalata. III Congreso de quimica (quimica agricola i alimentaria), Anque, Sevilla, Febr. 1980.
5. *Catala R., Cabanes J.M.* Aplicacion de Tecnicas Electroquimicas Para el Estudio de los Problems de Corrosion de Los Envases de Hojalata // *Ref. Agroquim. Tecno. Aliment.* 1981. V. 21. N. 3. P. 341–352.
6. *Passy M., Mannheim C.* Evalution of Interaction of Lacqver Coated Cans with Foods by Electrochemical and Other Methods // *British. Corr. J.* 1982. V. 1. N. 11. P. 92.
7. *Mansfeld F., Kending M.W., Tsai T.* Recordiny and Analysis of AC Impedance, Data for Corrosion Studies II Sypermental Aproval and Results // *Corrosion.* 1982. V. 38. N. 11. P. 570–579.
8. *Mansfeld F.* Recording and Analysis of AC impedanca Data for Corrosion Studies. I Bockeround and Methods of Analysis // *Corrosion.* 1982. V. 35. N. 5. P. 301–307.
9. *Gerisola G., Braggio E., Bonora P.L., De Anna P.L.* Metodi Electrochimici di Misura Delle Proprieta Protetive di Rive Stimenti Organici // *Piture e Vernici.* 1983. V. 10. P. 48–50.
10. *Massini R., Montanari A., Spezzano P.* Valutazione della Resistenza alla Corrosione dela Banda Stagnata Mediante Misure Electrochimiche // *Ind. Conserve.* 1981. V. 56. P. 267–271.
11. *Massini R.* AC Electrochemical Test for Measuring Tinplate Corrosion Rate in Aqueos Food Mediu. 1st International Tinplate Conference, London, 5–8. Oct., 1976, 260–20/6.
12. *Trasatti S.* Advances in Electrochemical Science and Engineering. Vol.2, Ed. H.Gerisher, C.W.Tobias, New York: Publ. VCH Publishers Inc., 1992.

13. *Trasatti S.* // J.Electroanal.Chem. 1971. V. 33. P. 351.
14. *Ђурић Д., Вујичић Б., Брајућ Ж.* Приручник за контролу квалитета сировина и производа од воћа и поврћа. Нови Сад: Технолошки факултет. 1975.
15. *Бергант С.* Приручник о контроли лименки за конзервисање воћа, поврћа. 1975.
16. *Метикош–Хуковић М.* // Заштита материјала. 1986. Н. 27. С. 1.
17. *Stern M., Geart A.L.* // J.Electrochem.Soc. 1955. N. 102.
18. *Mansfeld F.* // Corrosion. 1973. N. 29. P. 397.
19. *Тошковић Д., Райковић М.Б.* Оже-електронна и фотоелектронна спектроскопија пасивирајуће пленки из белой жести // Електронна обработка материјалов. 2003. N. 5. С. 58–66.
20. *Amstrong R.D., Henderson M.* // J.Electroanal.Chem. 1979. V. 39. P. 81.
21. *Држић Д.М.Д., Ваичић В.* // Хемијска индустрија. 1985. В. 39. С. 1.

*Поступила 10.12.03*

### Summary

This paper explains the employment of the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in examining lacquered tinplate used for making tins which were exposed to a mixture of organic acids, found in a natural sour cherry product, then to a solution of lemon acid which is found in a natural product of plum halves, to a solution of apple acid, found in a natural apricot mush product, and to NaCl solution which is in the natural product of sterilized peas. The aim of the research was to obtain the necessary parameters for calculating the corrosion rate of lacquered tinplate in tins filled with suitable organic acids used in food industry, by simulating the conditions which exist inside a tin, employing the EIS method in determining the degree of damage of lacquer under the influence of organic acids.

---

В.Г. Жекул, В.В. Кучеренко, В.Н. Петриченко

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА НА АДСОРБЦИОННЫЙ ПРОЦЕСС РЕГЕНЕРАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЕЛ

*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
пр-т Октябрьский, 43-А, г. Николаев, 54018, Украина*

### Введение

Большинство химических и нефтехимических производств основываются на технологических принципах, разработанных более 40 лет назад. Многие из них не удовлетворяют современным требованиям ни в отношении эффективности и экономичности, ни с точки зрения охраны окружающей среды. Это относится и к процессу регенерации (восстановление качества) отработанных нефтяных масел с применением адсорбентов [1]. Недостатками известных методов регенерации, контактного (механическое перемешивание смеси масла с адсорбентом с помощью электрической мешалки) и перколяционного (фильтрация масла через слой зерненного адсорбента) являются большие продолжительность процесса и расход адсорбента.

Использование электрических и магнитных полей, электрических разрядов для некоторых органических жидкостей приводит к увеличению скорости и величины адсорбции [2, 3]. Влияние электрического поля на поверхностные свойства веществ и, как следствие, на адсорбционный процесс связано с его способностью поляризовать молекулы, непрерывно изменять атомные и молекулярные орбитали, таким образом, постоянно изменять химические поверхностные реакции.

Установлено [4, 5]), что механическое воздействие на минералы и их водные дисперсии вызывает изменение поверхности частиц минерала и его кристаллической структуры, приводящее к резкому увеличению активных центров (см. разработанную в [5] теорию активных короткоживущих центров).