

Автор ер.

353

ОДЕССКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
им. М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи

ВИСКАЛОЕ А Ирина Михайловна

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНЫХ ПОКРЫТИЙ
ДЛЯ КОНСЕРВНОЙ ТАРЫ

Специальности 05.18.13 – технология
консервированных пищевых продуктов, 05.17.14 – химическое
сопротивление материалов и защита от коррозии

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Одесса - 1982



v013864

Работа выполнена на кафедре физиологии
Одесского института пищевой промышленности

Научные руководители:

доктор химических наук,
профессор И.Л. РОЙХ

кандидат технических наук,
доцент Л.А. БОНЕВА

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
профессор А.Ф. ФАН-ЮНГ

доктор химических наук,
профессор, лауреат Государственной
премии СССР
В.П. БАРАННИК

Ведущее предприятие -

Одесский экспериментальный завод
упаковочных изделий им. М.И. Калинина

Защита состоится "30" июня 1982 г. в 10³⁰ час.

на заседании специализированного совета Д 068.35.01 при Одесском
технологическом институте пищевой промышленности им. М.В. Ломоносова,
270039, г. Одесса-39, ул. Свердлова, 112

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Одесского
технологического института пищевой промышленности им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан "20" мая 1982 г.

А.Ф. ЗАГИБАЛОВ

М

64

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. В решениях XXVI съезда КПСС запланировано увеличить производство продукции пищевых отраслей промышленности в XI пятилетке на 23-26%. Рост выпуска консервов связан с наличием ресурсов тары. Основное увеличение производства консервной тары планируется за счет резкого увеличения выпуска различных видов металлической тары.

В современной консервной промышленности, в основном, используется металлическая тара из луженой жести. Оловянные покрытия до настоящего времени остаются лучшими по коррозионной устойчивости, но олово дефицитно и дорого. При непрерывном увеличении мирового производства белой жести годовое производство олова за последние 30 лет почти не изменилось и составляет 190-200 тыс. т/год. За это же время цены на олово увеличились на капиталистическом рынке в 6 раз. Требования экономики заставляют искать материалы, позволяющие снизить стоимость тары.

Продовольственное машиностроение также потребляет значительное количество остродефицитного материала — нержавеющей стали.

Перспективным коррозионно-стойким материалом, отвечающим всем требованиям, предъявляемым пищевой и консервной промышленностями, является титанированная сталь. Титан широко распространен в природе (0,61% в земной коре, что в тысячу раз превышает содержание олова). При ожидаемом росте уровень производства титана к началу XXI века достигнет 1 млн. т в год (без СССР) и превысит производство олова. Стоимость титана непрерывно понижается. По коррозионной стойкости в пищевых средах с оловом сопоставимы, кроме того, алюминий и хром, которые дешевле олова. Все эти металлы допущены Минздравом СССР

Перечисл 1987

для эксплуатации в пищевых средах.

Одним из наиболее перспективных методов нанесения покрытий из указанных металлов является в настоящее время метод испарения и конденсации в вакууме. Его преимуществами является универсальность технологии, малый расход энергии на единицу толщины покрытия, возможность совмещения процесса нанесения покрытий с другими технологическими операциями.

Цели и задачи исследования. Целью настоящей диссертационной работы является исследование возможности применения новых материалов — жести с покрытиями из хрома, титана и алюминия, нанесенными в вакууме, — для изготовления консервной тары; исследование возможности применения титановых вакуумных покрытий толщиной 35–70 мкм для защиты деталей пищевого оборудования. В соответствии с этим в работе было намечено решить следующие задачи:

изучить структуру и пористость титановых покрытий, а также механические свойства жести с вакуумными покрытиями;

исследовать коррозионную стойкость стали с вакуумными покрытиями различной толщины в средах, имитирующих консервные, в натуральных пищевых продуктах и в атмосферных условиях;

исследовать поведение лакированной жести с вакуумными покрытиями из хрома, титана и алюминия в пищевых средах; изучить адгезию лаков на металлизированной поверхности и установить оптимальные варианты лакирования;

изготовить опытные образцы крышек СКО из жести с вакуумными покрытиями и провести длительные натурные испытания на предприятиях консервной промышленности.

Научная новизна. Изучены особенности коррозионного и электрохимического поведения жести с вакуумными покрытиями в пищевых средах и атмосферных условиях, а также коррозионное

поведение лакированной жести с вакуумными покрытиями в консервных средах. Показано, что лакированная жесьть с вакуумными хромовыми и титановыми покрытиями для лучших вариантов лакирования не уступает белой жести и превосходит гальванически хромированную жесьть. Выбраны оптимальные варианты лакирования. Установлено, что титановые покрытия толщиной 50 мкм и более ведут себя в пищевых средах как массивный титан.

Практическая ценность. Рекомендуются новый материал для изготовления крышек к стеклянной таре — лакированная жесьть с металлическими покрытиями толщиной до 4 мкм, нанесенными испарением в вакууме. Хромированная жесьть предлагается для агрессивных овощных продуктов типа томатной пасты, титанированная — для овощных продуктов средней агрессивности типа икры баклажанной, алюминированная — для относительно слабо агрессивных овощных продуктов типа перца резаного.

Для изготовления пищевого оборудования рекомендуется титанированная сталь с толщиной покрытия 50 мкм. Ориентировочный годовой экономический эффект от внедрения вакуумного титанирования на заводах пищевой отрасли составляет 130 тыс.руб.

Публикации. По результатам работы опубликовано 7 статей и сделаны доклады на XXXII, XXXIII, XXXIV, XXXV, XXXVI, XXXVII научно-технических конференциях ОТИП им.М.В.Ломоносова, межреспубликанских конференциях "Вакуумная металлизация в народном хозяйстве" (Рига, 31 мая — 2 июня 1972 г.), "Вакуумная металлизация в народном хозяйстве" (Рига, 14—16 сентября 1977 г.).

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из 5 глав, выводов и приложений. Работа содержит 118 стр. машинописного текста, 41 рисунок, 46 таблиц. Библиография включает 174 наименования.

Методика проведения исследований. Вакуумные покрытия из

титана, хрома и алюминия наносили с помощью установки периодического действия, снабженной устройствами тлеющего разряда, вращения подложки и непрерывной подачи материала на испаритель. В качестве подложек использовали стали 08КП, Ст3 и детали из стали 3. Температура конденсации - 500°C для титановых и хромовых покрытий, 250°C - для алюминиевых; скорость конденсации $0,08 - 0,13$ мкм/с, вакуум $1-3 \cdot 10^{-2}$ Па.

Образцы стали с покрытиями, нанесенными в вакууме, лакировали в лабораторных и заводских условиях, соблюдая режимы, принятые для лакирования белой жести.

Толщину металлических покрытий измеряли по увеличению веса образцов, с помощью оптиметра - после удаления стальной основы (для титановых и хромовых покрытий), а также путем применения ненагреваемых "свидетелей".

Адгезия металлических покрытий к стали измерялась методом нормального отрыва, адгезия лаков - вытяжкой образцов на прессе Эриксона после нанесения диаметральных надрезов, а также методом отрыва лака липкой лентой после нанесения сетки надрезов. Кроме того, изучали адгезию лака на штампованных крышках.

Состав и структуру покрытий и переходных слоев, возникающих между стальной основой и покрытием, а также продуктов коррозии изучали на электронографе ЭГ-100М при ускоряющих напряжениях $40-80$ кВ, вакууме 10^{-2} Па, в режиме работы "на просвет".

Механические свойства - прочность на разрыв и относительное удлинение при разрыве исследовали на разрывной машине, микротвердость - на приборе ПМТ-3 при нагрузке $10-50$ г. Жесткость испытывали на глубину вытяжки по методу Эриксона и на перегиб.

Пористость определяли стандартным ферроксильным методом, а также путем выявления сквозных пор под микроскопом после растворения стальной основы.

Ускоренные коррозионные испытания в атмосферных условиях проводили в камерах тропического климата, солевого тумана, во влажной атмосфере с примесью 0,1% SO_2 , натурные - на верхней палубе научно-исследовательского судна "Муссон" в течение 3-х-месячного рейса в северо-западных районах Атлантики.

Электрохимические исследования заключались в снятии кинетики потенциала на приборе рН-340 и потенциодинамических поляризационных кривых на потенциостате П-5827.

Коррозионную стойкость стали с покрытиями в пищевых средах исследовали путем длительной выдержки образцов либо путем 2-х часового кипячения в соответствующей коррозионной среде.

Натурные испытания заключались в длительном (до 5 лет) хранении вверх и вниз крышками стеклянных банок с модельными средами и натуральными продуктами, закатанных крышками СКО 83 из опытной жести.

В качестве модельных коррозионных сред использовали 3% раствор *NaCl*, 2% растворы винной, лимонной, молочной, щавелевой, яблочной кислот, 3% раствор уксусной кислоты, дистиллированную воду; в качестве натуральных продуктов - икру баклажанную и кабачковую, перец резаный с овощами и рисом, томатную пасту, шпинат-пюре, яблочный сок.

Коррозионную стойкость оценивали по внешнему виду продукта (раствора) после хранения и его вкусу, по потере веса образцов и площади поверхности, занятой продуктами коррозии, по количеству ионов железа и металла покрытия, перешедших в раствор. Количество железа определяли на фотоколориметре "спекол" по реакции с роданидом калия, алюминия - комплексометрически (с использованием трилона Б), хрома - фотоколориметрически путем взаимодействия хрома с дифенилкарбазидом, а олова - стандартным методом.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

I. Структура, пористость и физико-механические свойства покрытий

На электронографе исследовали влияние температуры конденсации на состав и структуру титановых покрытий и переходных слоев, возникающих между стальной основой и покрытием. Обнаружено следующее:

1. До температуры конденсации 615°C покрытие состоит из α -титана, при более высокой температуре появляется β -фаза.
2. На границе титан-сталь при температуре $200-500^{\circ}\text{C}$ обнаружено интерметаллическое соединение Fe_2Ti .

Материалы, применяемые для изготовления консервной тары, должны обладать рядом физико-механических свойств, обеспечивающих возможность штамповки, изгиба и других механических операций. Изучали влияние нанесения покрытий на механические свойства стальной основы. Прочность на разрыв исходной стали $0,339 \text{ ГПа}$, стали с покрытиями $0,349-0,385 \text{ ГПа}$; относительное удлинение при разрыве исходной стали 19% , стали с покрытиями $20-23,9\%$. Механические свойства стали практически не изменяются при нанесении покрытий. Разрыв на прессе Эриксона происходит при глубине вытяжки $9,5-10 \text{ мм}$, что вполне удовлетворительно.

Из-за высокой пассивности в большинстве коррозионных сред титановое покрытие на стали является катодным, поэтому его защитные свойства определяются, в основном, наличием сквозных макропор. При изучении пористости поры по величине классифицировали на 4 группы (мелкие - до 5 мкм , средние - $6-11 \text{ мкм}$, крупные - $12-16 \text{ мкм}$ и очень крупные - более 16 мкм).

Установлено, что определяющим фактором для пористости является толщина покрытия. Зависимость пористости от толщины покрытий наблюдается для пор всех размеров, но для наиболее круп-

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

I. Структура, пористость и физико-механические свойства покрытий

На электронографе исследовали влияние температуры конденсации на состав и структуру титановых покрытий и переходных слоев, возникающих между стальной основой и покрытием. Обнаружено следующее:

1. До температуры конденсации 615°C покрытие состоит из α -титана, при более высокой температуре появляется β -фаза.
2. На границе титан-сталь при температуре $200-500^{\circ}\text{C}$ обнаружено интерметаллическое соединение Fe_2Ti .

Материалы, применяемые для изготовления консервной тары, должны обладать рядом физико-механических свойств, обеспечивающих возможность штамповки, изгиба и других механических операций. Изучали влияние нанесения покрытий на механические свойства стальной основы. Прочность на разрыв исходной стали $0,339 \text{ ГПа}$, стали с покрытиями $0,349-0,385 \text{ ГПа}$; относительное удлинение при разрыве исходной стали 19% , стали с покрытиями $22-23,9\%$. Механические свойства стали практически не изменяются при нанесении покрытий. Разрыв на прессе Эриксона происходит при глубине вытяжки $9,5-10 \text{ мм}$, что вполне удовлетворительно.

Из-за высокой пассивности в большинстве коррозионных сред титановое покрытие на стали является катодным, поэтому его защитные свойства определяются, в основном, наличием сквозных макропор. При изучении пористости поры по величине классифицировали на 4 группы (мелкие - до 5 мкм , средние - $6-11 \text{ мкм}$, крупные - $12-16 \text{ мкм}$ и очень крупные - более 16 мкм).

Установлено, что определяющим фактором для пористости является толщина покрытия. Зависимость пористости от толщины покрытий наблюдается для пор всех размеров, но для наиболее круп-

ных эта зависимость менее четкая. Общая пористость в пределах толщин 2-11 мкм уменьшается с ростом толщины по экспоненциальному закону:

$$n_m = 600 e^{-0,4h}, \quad n_f = 7,5 e^{-0,15h},$$

где n_m и n_f - число пор на 1 см², определенное соответственно микроскопическим и ферроксильным методами; h - толщина покрытия, мкм.

Сопоставление результатов, полученных ферроксильным методом, с данными, приведенными в литературе, показывает, что титановые вакуумные покрытия менее пористы, чем гальванические. Пористость титановых покрытий по результатам микроскопического метода такого же порядка, как алюминиевых вакуумных.

Сравнение двух методов исследования пористости показало, что микроскопический метод является более чувствительным. Ферроксильный метод улавливает поры размером более 10 мкм, а микроскопический - более 1,5 мкм.

Было проанализировано соотношение между количеством пор разного размера в зависимости от толщины покрытия. В тонких покрытиях преобладают мелкие поры. С ростом толщины покрытия доля мелких пор уменьшается. Доля средних и крупных пор сравнительно невелика. Доля очень крупных пор возрастает с увеличением толщины покрытий и уже при толщине 10 мкм они доминируют. Резкое уменьшение доли мелких пор приводит к увеличению среднего размера поры с ростом толщины покрытия.

Титановые покрытия толщиной более 50 мкм являются практически беспористыми и смогут надежно защитить сталь в агрессивных средах.

Проведенное исследование показало, что основные причины возникновения пор - разбрызгивание титана при испарении, запыленность и шероховатость подложки. Нанесение титановых покрытий

в промышленности на непрерывно движущуюся стальную полосу позволит получать гораздо менее пористые покрытия, чем в лабораторных условиях, так как разбрызгивание устраняется применением электроно-лучевого нагрева, а запыленность почти ликвидируется при непрерывном поступлении стали из зоны подготовки в камеру нанесения.

2. Исследование поведения вакуумных покрытий на стали в консервных средах и в атмосферных условиях

Ускоренные коррозионные испытания в камерах тропического климата, солевого тумана, атмосфере SO_2 , а также натурные испытания на палубе судна показали, что вакуумные титановые покрытия толщиной 16 мкм устойчивы в условиях влажного тропического климата, а толщиной 20-22 мкм - в морской атмосфере. В атмосферных условиях вакуумные титановые покрытия превосходят алюминиевые и хромовые вакуумные покрытия.

Было исследовано электрохимическое и коррозионное поведение пары титан-сталь в растворах органических кислот, 3% растворе $NaCl$, в яблочном соке и разведенной томатной пасте.

Сравнение стационарных потенциалов титана (0...360 мВ) и стали (-365...-255 мВ) показывает, что титановое покрытие во всех исследованных средах является катодным по отношению к стали. Стационарные потенциалы титанированной стали (-365...-5 мВ) занимают промежуточное положение между потенциалами стали и титана, приближаясь с увеличением толщины покрытия к потенциалу титана. Коррозионные токи составляют 0,1-10,1 мкА/см². С увеличением толщины покрытия величина анодного тока в пассивной области на анодных потенциодинамических кривых резко уменьшается и при толщине 40 мкм и более (в яблочном соке) становится ниже, чем у массивного титана.

При лабораторных коррозионных испытаниях титанированной стали в порах 32-микронного покрытия происходит некоторое растворение железной основы, однако скорость коррозии стали при толщине покрытия 32 мкм ($-0,0024$ г/м². час) уменьшается приблизительно в 10 раз по сравнению с незащищенной сталью. При толщине покрытия 54 мкм коррозионные потери крайне незначительны ($-0,0004$ г/м². час). При толщине 67 мкм основа уже не влияет на защитные свойства покрытий ($+0,0006$ г/м². час).

Были проведены натурные испытания в овощном цехе Одесского консервного завода им. Ленина на транспортере, детали которого подвергаются действию слабо щелочного раствора при температуре 40-50°C. Длительность испытаний 2,5-5,5 месяца. При толщине покрытия более 10 мкм после 2,5 месяцев испытаний коррозионные поражения на деталях не обнаружены. При толщине покрытия 30 мкм и более коррозионные поражения на шайбах отсутствуют после 5,5 месяцев испытаний. Незащищенные детали ржавеют после месяца эксплуатации.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что применение тонких пористых титановых покрытий в агрессивных средах не обеспечивает защиту стали. Так как нанесение беспористых покрытий значительной толщины на полосовую сталь экономически не оправдано, то целесообразно применить дополнительную защиту покрытий лаками, как это делают в настоящее время при лужении и хромировании.

Титановые покрытия, имеющие толщину 50 мкм и более, ведут себя в пищевых средах как массивный титан и полностью защищают сталь 3.

3. Коррозионная стойкость металлизированной в вакууме жести с лаковыми покрытиями в консервных средах

Для выяснения целесообразности использования покрытий, на-

несенных в вакууме, для изготовления консервной тары исследована коррозионная стойкость лакированной жести с покрытиями из титана, хрома и алюминия. Для сравнения использовали белую жечь горячего лужения, а также гальванически хромированную жечь производства Лысьвенского комбината.

Для исследования выбраны эпоксифенольные лаки ФЛ 559, ЭП 527, ЭП 547, масляно-смоляной лак ФЛ 561, а также лаки на эпоксидной основе 48080 (ФРГ) и 3129 (Япония). Кроме однослойных покрытий из этих лаков, испытывали двухслойные и комбинированные.

Установлено, что наилучшую адгезию имеют исследованные лаки к хромовым и оловянным покрытиям, причем адгезия на хромированной жести превышает адгезию на белой. На титановом покрытии достаточно хорошую адгезию имеет лак ФЛ 561, не отслаивающийся при испытаниях вплоть до разрыва жести. Хорошая адгезия сохраняется и при двухслойном покрытии из этого лака, а также в комбинированных покрытиях. Алюминиевые покрытия по адгезионной способности лаков несколько лучше титановых. На алюминированной стали удовлетворительную адгезию имели все использованные варианты лакирования.

Коррозионная стойкость лакированной опытной жести исследовалась путем 2-х часового кипячения в растворах винной и уксусной кислот и поваренной соли (табл. I). Усреднение данных для всех сред и всех лаков позволяет оценить эффективность лакирования (определяемую отношением количества растворяемого железа на нелакированной и лакированной жести) и сравнить металлизированную в вакууме жечь с белой.

Лакирование жести является эффективным средством повышения коррозионной стойкости материала. Эффективность лакирования для титанированной жести - 2,6; алюминированной - 2,4; белой - 2,9. Для хромированной жести, обладающей хорошей адгезионной способ-

Таблица I.

Балльная оценка перехода железа в модельные растворы при
двухчасовом кипячении

Лак Металл покрытия	Нелаки- рован.	ФЛ 559	ФЛ 56I I слой	ФЛ 56I 2 слоя	ФЛ 56I ФЛ 559	ЭП 527	ЭП 547	ЭП 547 ФЛ 559	48080 I слой	48080 2 слоя	3129 I слой	3129 2 слоя	С ₂ гальв. ЭП 527
Тi	I	2	3	5	5	2	3	4	5	5	2	4	
Al	I	2	2	2	4	3	4	4	4	2	I	2	
С ₂	I	5	3	4	5	5	5	4	5	5	2	4	2
Sn	2	4	4	5	5	5	5	5	5	5	3	4	

Количество ионов железа, г/см² · 10⁻⁶

Балл

< 20 20-30 30-40 40-80 > 80

5 4 3 2 I

ностью, эффективность лакирования максимальна - 7. Хром является идеальным материалом в качестве подложки для лака. Целесообразность нанесения слоя лака, ограничивающего соприкосновение хрома с пищевым продуктом, для хромированной жести безусловна. Лак, кроме того, играет роль смазки при штамповке тары. По микротвердости лакированная жесть с вакуумным покрытием (0,70 ГПа) приближается к белой жести (0,69 ГПа). Микротвердость жести с вакуумным хромовым покрытием (1,41 ГПа) значительно ниже, чем с гальваническим хромовым покрытием (1,97 ГПа), что имеет большое значение для износостойкости штампов.

Наилучшие виды лакированных металлических покрытий сопоставимы по коррозионной стойкости с оловянными, а некоторые (хромовые) даже более устойчивы. Так, при использовании лака ФЛ 559 после кипячения хромированной жести в растворе обнаружено $7 \cdot 10^{-6}$ г/см² железа (в среднем), а после кипячения белой жести - $20 \cdot 10^{-6}$ г/см². Большинство вакуумных лакированных покрытий являются более коррозионно-стойкими, чем гальваническое хромовое покрытие с лаком ЭП 527, нанесенное на Лысьвенском металлургическом комбинате.

Анализ результатов коррозионных испытаний в модельных средах показал, что стойкость системы вакуумное покрытие - лак определяется соотношением их коррозионных и адгезионных характеристик. Эпоксифенольные лаки ФЛ-559, ЭП-527, ЭП-547 превосходят масляно-смоляной лак ФЛ-561 по коррозионной стойкости, но уступают ему по адгезии к металлу. Из исследованных металлов адгезия лаков наиболее высока на хромовом покрытии, удовлетворительна на алюминированном и ослаблена на титановом. Поэтому для титана хорошие результаты получены при использовании подслоя из лака ФЛ-561, а для алюминия, менее стойкого, чем титан - при использовании комбинированного покрытия ЭП-547/ФЛ 559. Для хромовых покрытий хо-

рошая адгезия лака сочетается с высокой коррозионной устойчивостью металла, поэтому для хромированной жести применимы почти все исследованные варианты лакирования.

Заключительным видом испытаний являлось хранение консервов в стеклянных банках, закупоренных крышками из лакированной жести с покрытиями из хрома, титана и алюминия. Расфасовка и хранение консервов производились на Херсонском консервном комбинате. Для хранения были выбраны овощные продукты, которые по степени воздействия на металлическую тару относятся к сильно- и среднеагрессивным.

После 3-5 месяцев хранения в большинстве исследованных продуктов ионы железа либо отсутствовали, либо их содержание не превышало 10 мг/кг продукта, что свидетельствует о значительной коррозионной стойкости тары. При дегустации после 3-8 месяцев хранения продукты имели нормальный вкус. После года хранения хромированные и титанированные крышки во всех средах не имеют видимых нарушений.

Так как одногодичное хранение показало положительные результаты, длительность испытаний была увеличена до 3-5 лет (табл. 2, 3; рис. 1).

За 3 года хранения растворение железа у белой жести часто меньше, чем у жести с вакуумными покрытиями; но по внешнему виду крышек в икре баклажанной, шпинате белая жесть уступает титанированной. Коррозионные очаги на белой жести в томатной пасте и икре баклажанной появляются уже после года хранения. Происходит активное растворение олова - содержание олова в шпинате (в верхней части банки) после 5 лет хранения достигает 872 мг/кг (табл. 3).

Наиболее агрессивные продукты - шпинат и томатная паста. Особенно опасна томатная паста для алюминированной жести. Баклажанная, а также кабачковая икра - менее агрессивные продукты. Перец

Таблица 2.

Оценка состояния крышек после 3-х летнего хранения
(в баллах)

Лак	ФЛ 561 1 сл.	ФЛ 561 2 сл.		ФЛ 561/ФЛ 559		ЭП 547 Нелаки- ФЛ 559 рован.	
		вверх крышкой	вверх крышкой	вниз крышкой	вверх крышкой	вниз крышкой	вверх крышкой
Перец	Ti		5		5	4	5
	Al		5	4	5	4	
	Cz		5		5		
	Sn				5		
Икра баклаж.	Ti		4	3	4	4	
	Al		3	2	3	1	
	Cz		5	3	5	3	
	Sn				4		
Томатная паста	Ti		3	1	2	2	
	Al				1	1	
	Cz				5	3	
Шпинат	Ti	2	2		2	4	4
	Al	1	3		3		2

Балл	Количество ионов Fe, мг/кг	Процент площади, по- раженной коррозией
5	< 35	< 5
4	35 - 70	5 - 15
3	70 - 110	15 - 50
2	110 - 140	50 - 100
1	> 140	Перфорация, бомбаж

Таблица 3.

Содержание металла в продуктах (мг/кг) после
5-ти летнего хранения

Алюминированная жесть

Проба	Перец, вверх крышкой		Икра баклажанная, вверх крышкой		Икра баклажанная, вниз крышкой		Томатная паста, вверх крышкой	
	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al	Fe	Al
Верхн.	25	36	69	49	356	63	254	92
Средн.	16	32	46	32	264	60	134	40

Хромированная жесть

Проба	Перец, вверх крышкой		Томатная паста, вверх крышкой
	Fe	Cz	Cz
Верхн.		0,026	0,020
Средн.	23	0,010	0,010

Белая жесть

Проба	Перец, вверх крышкой	Шпинат, вверх крышкой
	Sn	Sn
Верхн.	59	872
Средн.	21	56

резаный — относительно слабо агрессивный продукт среди испытанных. Следует учитывать, что все испытанные продукты характеризуются кислотной коррозией и более агрессивны, чем мясные и рыбные без томатной заливки.

Значительная агрессивность "Икры баклажанной" и "Икры кабачковой" объясняется высоким содержанием нитратов и антоцианов, томатной пасты — ее высокой кислотностью, наличием нитратов, продуктов меланоидинообразования. Нитраты, нитриты, антоцианы обладают свойствами деполаризаторов и значительно ускоряют коррозию банок.

Наиболее коррозионностойким материалом является хромированная жесть, приближающаяся по стойкости к белой жести. Высокая коррозионная стойкость хромового покрытия, отличная адгезия лаков к нему обуславливают перспективность хромированной жести. Титаниро-

02-V013864

Федеральный технологический институт пищевой промышленности им. ... В. Ломоносова

ванная жесть незначительно уступает хромированной. Алюминированная жесть является менее стойким материалом и по результатам длительного хранения в перце, томатной пасте и икре уступает по коррозионной стойкости белой жести. Это соотношение коррозионной стойкости испытанных материалов соблюдается для всех продуктов.

Анализируя результаты по содержанию железа в продуктах, следует иметь в виду, что железо не вредно для организма и содержание его не нормируется. По литературным данным, бомбаж начинает обнаруживаться при содержании железа более 150 мг/кг. Минимальная концентрация железа, улавливаемая на вкус, зависит от вида продукта и составляет, например, для апельсинового сока 130-140 мг/кг, для томатного сока - свыше 80 мг/кг. В консервах, выпускаемых в жестяной таре из белой жести количество железа после года хранения колеблется в пределах 50 - 120 мг/кг.

По литературным данным концентрация алюминия 500 мг/кг продукта безвредна для организма. Алюминий безвкусен. Нативное содержание его в пищевых продуктах достигает 43 мг/кг. Поэтому обнаруженное в исследованных продуктах количество алюминия - 32-92 мг/кг (табл. 3) можно считать вполне допустимым. Однако наличие коррозионных поражений на алюминированной жести после длительного хранения заставляет сделать вывод, что из такой жести можно изготавливать крышки только для относительно слабо агрессивных продуктов - типа перца резаного с овощами и рисом - при сроке хранения 1 год.

Для хромированной жести пятилетнее хранение перца, икры баклажанной, томатной пасты крышкой вверх не изменяет внешний вид хромированной поверхности. При столь длительном хранении икры крышкой вниз происходит перфорация стальной основы. После трех лет хранения хром в исследованных продуктах не обнаружен, а после пяти лет - обнаружен в незначительном количестве (0,01-0,026 мг/кг). По результатам длительного хранения хромированная в вакууме жесть

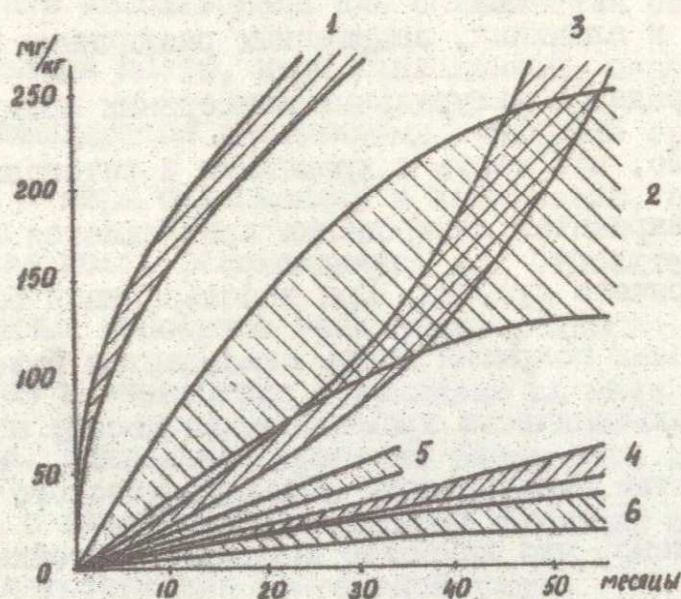


Рис. I. Накопление железа в банках, закупоренных крышками из алюминированной жести:

1 - томатная паста, вниз крышкой; 2 - томатная паста, вверх крышкой; 3 - икра баклажанная, вниз крышкой; 4 - икра баклажанная, вверх крышкой; 5 - перец, вниз крышкой; 6 - перец, вверх крышкой. (верхняя кривая - верхняя проба, нижняя кривая - средняя проба).

значительно превосходит гальванически хромированную жесть производства Лысьвенского металлургического комбината. Учитывая, что хромированная жесть допущена в производство при условии отсутствия перехода хрома из жести в продукт, следует считать, что коррозионная стойкость крышек из хромированной жести вполне удовлетворительная для всех испытанных продуктов после 2-3-х лет хранения банок вверх крышкой и после года хранения банок вниз крышкой.

Титанированная жесть оказалась коррозионно-стойкой для перца в течение 3-х лет, для икры баклажанной и кабачковой - в течение года при любом положении банки, для томатной пасты и шпината - в течение года при хранении банки вверх крышкой.

В В В О Д Ы

1. Исследование коррозионной стойкости вакуумных покрытий из титана, хрома и алюминия, защищенных различными пищевыми лаками в модельных средах и натуральных консервных продуктах в течение 5 лет показало, что жести с хромовыми и титановыми покрытиями при оптимальных вариантах лакирования приближается по стойкости к луженой жести горячего лужения. При использовании большинства вакуумных лакированных покрытий жести оказывается более коррозионностойкой, чем гальванически хромированная жесть, покрытая лаком ЭП 527, производства Лысьвенского металлургического комбината.

2. Установлено, что наиболее коррозионностойким из исследованных является вакуумное хромовое покрытие. Хромированная жесть в некоторых случаях более устойчива, чем белая. На титанированной стали при высокой коррозионной стойкости самого покрытия иногда наблюдается ослабление адгезии лака в местах вытяжки жести. Лакированные алюминиевые покрытия уступают по стойкости титановым и хромовым. Характерным проявлением коррозии титановых и хромовых покрытий как катодных по отношению к стали, является коррозия железа в порах; для анодных алюминиевых покрытий характерна подпленочная коррозия самого покрытия.

3. Лакирование является эффективным средством повышения коррозионной стойкости консервной жести. Лакирование титановых и алюминиевых покрытий уменьшает переход ионов железа в раствор в 2,5 раза (по сравнению с нелакированной поверхностью), а лакирование хромовых - в 7 раз. Для жести с вакуумными покрытиями могут быть использованы пищевые лаки, выпускаемые промышленностью СССР для белой жести. Оптимальными вариантами лакирования являются: для титана - ФЛ 561/ФЛ 559, ФЛ 561 - 2 слоя; для алюминия ЭП 547/ФЛ 559, ФЛ 561/ФЛ 559; для хрома применим любой лак.

4. Лакированная жесть с вакуумными покрытиями рекомендует-

ся для изготовления крышек к стеклянной таре. Хромированная жесть может быть использована для большинства овощных консервов — например, томатной пасты, икры баклажанной, перца. Титанированная жесть рекомендуется для овощных консервов средней и слабой агрессивности — икры баклажанной и кабачковой, перца резаного. Алюминированная жесть рекомендуется для относительно слабо агрессивных овощных консервов типа перца резаного. Срок хранения таких консервов в стеклотаре с крышками из металлизированной жести 1—3 года. Длительное хранение банок вниз крышками показало, что жесть с вакуумными покрытиями является перспективным материалом для изготовления консервной тары.

5. Установлено, что с увеличением толщины титановых вакуумных покрытий число сквозных пор в них уменьшается по экспоненциальному закону. Пористость вакуумных покрытий при одинаковой толщине меньше, чем гальванических.

6. Ускоренные коррозионные испытания в камерах тропического климата, солевого тумана, атмосфере SO_2 , а также натурные испытания на палубе судна показали, что вакуумные титановые покрытия толщиной 16 мкм устойчивы в условиях влажного тропического климата, а толщиной 20—22 мкм — в морской атмосфере. В атмосферных условиях вакуумные титановые покрытия превосходят алюминиевые и хромовые вакуумные покрытия, а особенно — гальванические хромовые покрытия.

7. Коррозионные и электрохимические исследования, проведенные в заводских и лабораторных условиях, свидетельствуют о том, что титановые покрытия, имеющие толщину 50 мкм и более практически беспористы, ведут себя в пищевых средах как массивный титан и надежно защищают сталь 3. Технология вакуумного титанирования предусмотрена для применения на заводах пищевой отрасли для титанирования деталей оборудования консервных заводов

с целью замены нержавеющей стали. Ориентировочный годовой экономический эффект от внедрения вакуумного титанирования на заводах отрасли составляет 130 тыс.руб.

8. Экономический расчет показал, что себестоимость хромированной в вакууме жести составляет 215 руб/т, титанированной — 220 руб/т, алюминированной — 180 руб/т. Себестоимость белой жести горячего лужения — 335 руб/т, электролитического лужения — 225 руб/т. Перспективная потребность консервной промышленности СССР в консервной жести составляет 1600 тыс.т/год, что обуславливает безусловную экономическую целесообразность внедрения жести с вакуумными покрытиями.

Основные положения диссертации опубликованы в соавторстве в следующих работах:

1. Ройх И.Л., Федосов С.Н., Вискалова И.М. Вакуумные титановые покрытия на стали. — В кн.: Вакуумная металлизация в народном хозяйстве (Тез.докл.науч.-техн.конф. 31 мая — 2 июня 1972 г.). Рига, 1972, с.9-12.
2. Пористость вакуумных титановых покрытий на стали. /И.Л.Ройх, С.Н.Федосов, И.М.Вискалова, Е.Ф.Терземаи — Физика и химия обработки материалов, 1974, № 5, с.41-45.
3. Устойчивость консервной жести с защитными металлическими вакуумными и лаковыми покрытиями. /И.Л.Ройх, Л.А.Бонева, В.А.Короленко, С.Н.Федосов, И.М.Вискалова, А.К.Дьяконова — Изв.вузов.Пищ.технология, 1975, № 4, с.110-113.
4. Электрохимическое поведение пары титан — сталь в средах, моделирующих консервные. /И.Л.Ройх, Л.Ф.Будак, Г.Г.Булитко, И.М.Вискалова, Э.М.Хунцария, С.Н.Федосов. — Тбилиси: 1975. — 10 с. — (техн.информация /Грузин.НИИТЭИ. сер.:Металлургия. 1975, № 8).
5. Коррозионная стойкость лакированных хромовых, титановых и

- алюминиевых покрытий, нанесенных в вакууме. /И.Л.Ройх, И.М. Вискалова, В.В.Донин, В.В.Паскал, Е.Ф.Терземан - Консервная и овощесушильная пром-сть, 1976, № II, с.32-35.
6. Защитные свойства вакуумных титановых покрытий. /И.Л.Ройх, Л.Ф.Будок, И.М.Вискалова, В.В.Паскал - Защита металлов, 1977, № I, с.125-127.
7. Вискалова И.М. Об использовании покрытий, нанесенных в вакууме, для защиты консервной жести. - В кн.: Вакуумная металлизация в народном хозяйстве: Тез.докл. II Межресп.научн.-техн. конф., 14-16 сентября 1977 г., Рига, Латинти, 1977, с.8-9.

Эман