

Vplyv teploty na koróziu bieleho plechu

J. KAČEŇÁK

Problémy technického charakteru, ktoré súvisia s používaním a výrobou bieleho plechu na balenie a konzervovanie potravín, boli z podstatnej časti vyriešené v minulosti. Súviseli s vyvinutím technológie výroby podkladového oceľového plechu, cínovania, lakovania atď. Výroba bieleho plechu sa však mnohonásobnila (len za obdobie od r. 1954–1964 stúpila o 60 %) a množstvo druhov potravín balených do neho sa tak isto zvýšilo, a tým vystúpili do popredia problémy, ktoré v minulosti boli zanedbateľné. Jedným z takýchto problémov je korózia, čiže vplyv obsahu na biely plech a naopak.

Viac ako polovica bieleho plechu, ktorý sa vyrobí, je určená na výrobu obalov pre potravinárske výrobky. Problémy s jeho použitím však stále sú a pokiaľ boli vyriešené, neznamena to, že by ich bolo možno zanedbávať alebo prehliadať. Starými, ale stále aktuálnymi problémami použitia obalov z bieleho plechu sú problémy bakteriologické, korózne a toxikologické.

V tomto článku sa zaoberám časťou problémov súvisiacich s koróziou bieleho plechu v závislosti od teploty. Teplota je vo všeobecnosti veľmi aktívny činiteľ pri chemických reakciách. Vo väčšine prípadov pôsobí stimulačne, no sú prípady, keď pôsobí opačne, resp. jej stimulačný vplyv je relatívny.

Korózia je v podstate tiež chemická reakcia medzi prostredím a materiálom a preto je dôležité preskúmať vplyv teploty na jej priebeh. Táto otázka je v podstate témou tohto článku pri konkrétnom materiáli – bielom plechu. Rozhodujúcim činiteľom pri posudzovaní korózie bol obsah cínu, ktorý pri nelakovaných plechoch závisí od kvality prevedenia cínového povlaku, spôsobu spracovania, hrúbky plechu atď. a pri lakovaných pristupuje ešte faktor pórovitosti lakovej vrstvy a kvality jej prevedenia.

Materiál a metodiky

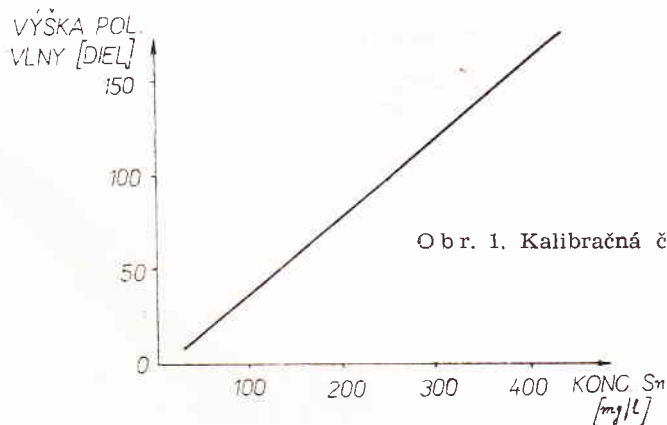
Vzorky boli vybraté ako reprezentatívne z 25. druhov plechov. Výrobca plechov (vzoriek) č. 1, 2 a 4 – Východoslovenské železiarne, č. 3 – Poľsko; plechy č. 1, 2 a 4 – cínované v tavenine, plech č. 3 – cínovaný elektrolyticky; plech č. 4 – lakovaný lakom VÚS-821 – pórovitosť lakovaného filmu 0,21 mg/cm² Sn (pórovitosť cínového povlaku skúšaná na nelakovanej strane). Plech č. 1 – valcovaný za tepla, č. 2, 3, 4 valcované za studena.

Číslo vzorky	Hrúbka plechu (mm)	Množstvo cínu obojstr. (gr/m ²)	Stred. hrúbka cin. povl. (mikróny)	Hĺbenie podľa Erichsena (mm)	Pórovitosť cin. povlaku (pórov/cm ²)
1	0,25	43,0	5,31	7,8	17
2	0,32	26,6	2,94	8,3	25
3	0,26	22,4	2,02	7,1	1
4	0,24	43,4	5,41	7,4	8

Vzorky boli získané z tabule plechu vystrihnutím z vizuálne najmenej poškodennej časti tabule. Veľkosť vzorky bola 30×80 mm. Exponovanou časťou vzorky bola očistená a odmastená strana, a to pri nelakovaných plechoch jedna a pri lakovaných lakovaná strana plechu. Neexponovaná strana bola upravená lodným lakom a okraje vypaľovacím lakom S 1111 tak, aby nevlplyvali na výsledky.

Boli použité modelové roztoky tohto zloženia: 2 % -ná kyselina octová a 1 % -ná kyselina mliečna.

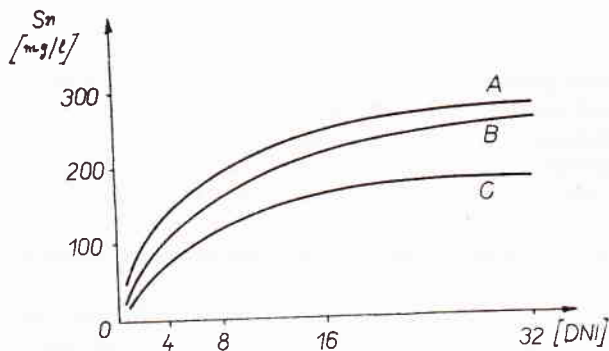
Vzorky boli ponorené (každý osobitne) do uvedených modelových roztokov tak, aby spodný okraj bol najmenej 2 cm od dna nádoby a 2 cm od povrchu tekutiny. Pomer exponovanej plochy k objemu roztoku bol 1:10. Povrch bol zaliaty parafínom, aby sa vylúčil vplyv vzduchu (kyslíka). Exponovanie sa urobilo v chladničke (+3 °C), pri laboratórnej teplote (zmena v rozmedzí +15 až +23 °C) a v termostate (+40 °C). Po 4, 8, 16, 32. dňoch expozície boli odoberané vzorky z modelových roztokov a stanovený obsah cínu polarograficky. Polarografické stan. cínu: Bol pripravený základný roztok cínu s 200 mg/l. Elektrolytom bol 0,5 % roztok želatíny v 12 % kyseliny soľnej. V riedeniach pripravených z tohto roztoku bol zisťovaný obsah cínu tak, že do Novákových nádobiek bolo pipetované 2 ml z príslušného riedenia a 8 ml elektrolytu. Meranie sa urobilo na polarografe čs. výroby LP 60 pri citlivosti 1/50 v rozsahu 0–2 V a vyhodnotilo do kalibračnej čiary (obr. č. 1) ako závislosť výšky polarografickej vlny v dielkoch od koncentrácie cínu v jednotlivých riedeniach.



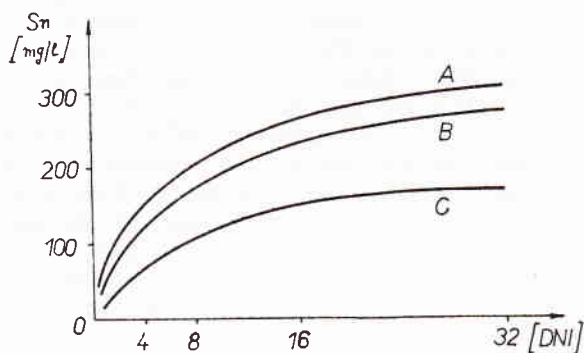
Obr. 1. Kalibračná čiara pre stanovenie cínu

V takom istom pomere s elektrolytom boli pipetované do Novákových nádobiek aj vzorky odobraté po jednotlivých časových obdobiach expozície. Polarografická vlna sa vyhodnotila v dielkoch a koncentrácia cínu sa odčítala z kalibračnej čiary. Výsledky sú spracované graficky (obr. č. 2–9, viď legendu). Krivka A – teplota $+3^{\circ}\text{C}$, B – $+15 - +23^{\circ}\text{C}$, C – 40°C . (Obr. 2–9.)

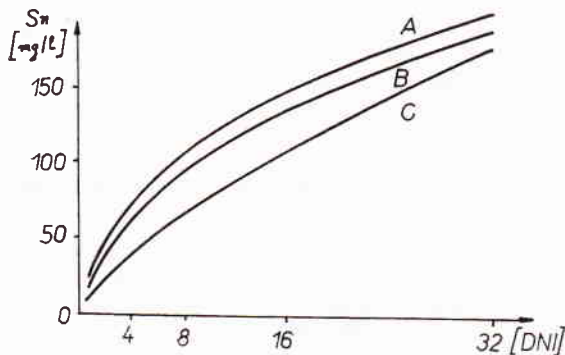
Obr. 2. Vzorka č. 1: Obsah cínu v model. roztoku 2 ‰ kys. octovej

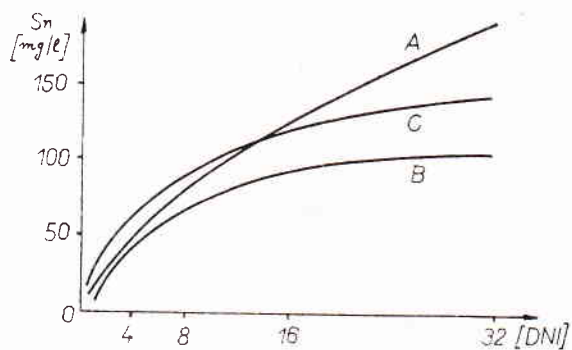


Obr. 3. Vzorka č. 1: Obsah cínu v model. roztoku 1 ‰ kys. mliečnej

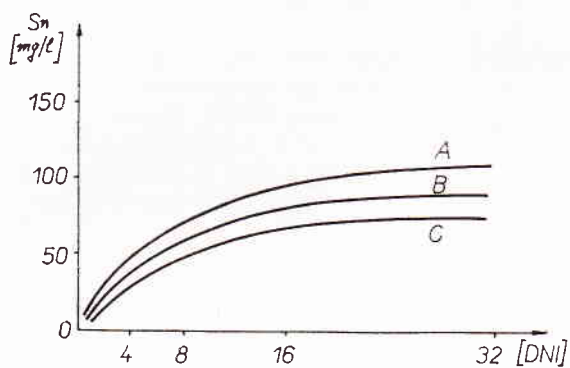


Obr. 4. Vzorka č. 2: Obsah cínu v model. roztoku 2 ‰ kys. octovej

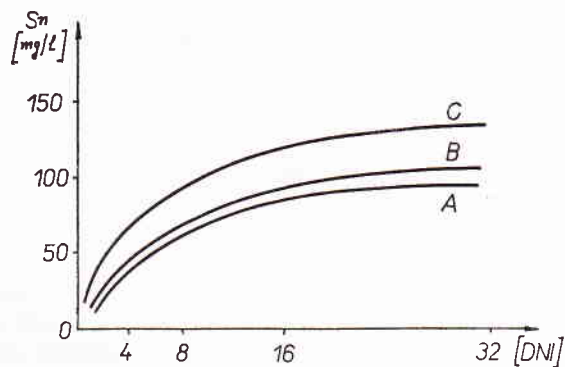




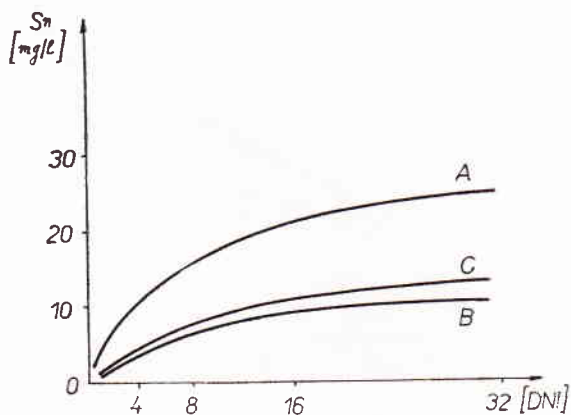
O b r. 5. Vzorka č. 2: Obsah cínu v model. roztoku 1 % kys. mliečnej



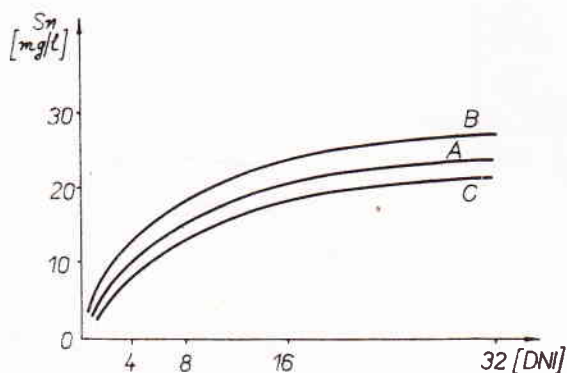
O b r. 6. Vzorka č. 3: Obsah cínu v model. roztoku 2 % kys. octovej



O b r. 7. Vzorka č. 3: Obsah cínu v model. roztoku 1 % kys. mliečnej



Obr. 8. Vzorka č. 4: Obsah cínu v model. roztoku 2 % kys. octovej



Obr. 9. Vzorka č. 4: Obsah cínu v model. roztoku 1 % kys. mliečnej

Diskusia

Z hľadiska vplyvu teploty na koróziu bieleho plechu možno konštatovať, že tento prípad chemickej reakcie medzi modelovým roztokom a povrchom plechu patrí medzi tie, ktoré zvýšená teplota inhibuje. Zvlášť výrazne sa to prejavuje v modelovom roztoku 2 % kyseliny octovej, menej výrazne v 1 % roztoku kyseliny mliečnej. Bol sledovaný aj modelový roztok 3 % NaCl, no ten nespôsobil žiadne rozpúšťanie cínu (vplyv na oceľový podklad cez póry cínového povlaku) a v ďalšom ho neuvádzam.

Tento poznatok potvrdzujú i grafické znázornenia závislostí koncentrácie cínu v roztoku od teploty sledovanej v určitých časových obdobiach.

Vysvetlenie inhibičného vplyvu teploty tkvie najpravdepodobnejšie v nasledovnom: Pojem inhibície chemickej reakcie medzi modelovým roztokom a povrchom plechu je relatívny; teplota pôsobí v tomto prípade stimulačne

v tom zmysle, že urýchľuje vytvorenie ochranného povlaku na povrchu cínu a tento potom zabraňuje prístupu roztoku k nezreagovanému cínu. Po určitom čase nastáva akási rovnováha — t. j. koľko povlaku sa rozpustí, toľko sa ho znova vytvorí. Tento poznatok potvrdzuje takmer pri všetkých grafických závislostiach vyrovnanie — prechod krivky do priamky. Strmosť nepriamkovej časti takto prakticky charakterizuje rýchlosť vytvorenia sa ochrannej vrstvičky na nechránenom povrchu cínu.

Pri plechu lakovanom (vzorka č. 4) je to obdobné, no tu je styk roztoku obmedzený len na póry lakového filmu a aj hodnoty koncentrácie cínu sú radove 10-krát menšie. Pórovitosť lakového povlaku je značná a preto i hodnoty koncentrácie cínu pre lakovaný plech sú pomerne vysoké.

Aj vplyv spracovania plechu pred cínovaním spoločne s teplotnou expozíciou má značný vplyv na rozsah korózie. Nápadne to vyplýva z porovnania závislostí koncentrácie cínu od času expozície vzoriek č. 1 a č. 2 (pri oboch modelových roztokoch). Modelové roztoky pri plechu č. 1 (vzorka č. 1 — za tepla valcovaný) obsahujú radove 2-krát tak vysoký obsah cínu ako pri plechu č. 2 (vzorka č. 2 — za studena valcovaný). To súvisí zrejme s kvalitou väzby cínu s podkladovým plechom.

Vplyv spôsobu cínovania nie je dostatočne zrejmý z týchto pokusov. Vplýva len na pravidelnosť (pri elektrolyticky cínovanom — vzorka č. 3) vzostupu a priebehu uvedených závislostí. Avšak porovnanie vzorky plechu cínovaného v tavenine (č. 2) so vzorkou elektrolyticky cínovaného plechu (č. 3) poukazuje na takmer rovnakú odolnosť voči korózii vplyvom teploty. Je to argument hovoraci pre tento spôsob cínovania, pretože je ekonomickejší (šetrenie cínom).

S ú h r n

Korózne pochody, odohrávajúce sa na povrchu bieleho plechu v styku s modelovými roztokmi pri rôznych teplotách sú nie jednoduchou chemickou reakciou. Teplota pôsobí stimulačne len na vznik ochrannej vrstvičky na povrchu. Jej ďalší vplyv je touto vrstvičkou brzdený a uplatňuje sa rovnováha, pri ktorej sa obsah cínu zvyšuje priamo úmerne s časom expozície. Strmosť kriviek závislosti koncentrácie cínu — čas (korózia—čas) je rozhodujúca pre rýchlosť vzniku ochranných vrstvičiek na povrchu cínového povlaku.

L i t e r a t ú r a

1. Březina M., Zuman P., Polarografie v lékařství, biochemii a farmácii, Zdrav. nakl., Praha, 1952.
2. Hrabáková A., Sichrovská J., Použití elektrolyticky pocínovaných plechů, Obaly, 7, 1961, č. 7, s. 113—114.

Влияние температуры на коррозию белой жести

Выводы

Коррозионные процессы на поверхности белой жести в соприкосновении с модельными растворами при разных температурах не являются обыкновенной реакцией. Температура действует стимуляционно только на возникновение предохранительного слоя на поверхности. Этот слой тормозит ее дальнейшее влияние и настанет равновесие, когда содержание олова увеличивается пропорционально времени экспозиции. Крутизна кривых зависимости концентрации олова — время (коррозия — время) решающая для быстроты возникновения предохранительных слоев на поверхности оловянного налета.

Influence of temperature on the corrosion of tinplate

Summary

Corrosive processes taking place on the surface of tinplate in contact with model solutions at various temperatures are not simple chemical reactions. The temperature is active as a stimulator only for formation of protective coating on the surface. Its further influence is braked by this coating and equilibrium is asserted where the contents of the tin are increased in direct proportion to the time of exposition. The steepness of dependence curves in concentration of tin- time (corrosion — time) is decisive for the rate of formation of protective coatings on the surface of tin coat.

FORD, G.

U. S. Dairy and food industries exhibition. Plastic milk bootle filling is how a viable operation. (Výstava amerického mliekárenského a potravinárskeho priemyslu. Plnenie mlieka do fliaš z plastickej hmoty.)

The Milk Ind., 1969, January, s. 32—34.

Viac ako 300 vystavovateľov nazhromaždilo na tejto výstave v Chicagu to najnovšie a najpútavejšie zo všetkých odvetví mliekárenského priemyslu, od spracovania až po balenie mlieka, smotany, syrov, masla, jogurtu a ice creamu. Každý návštevník z Európy musí byť na prvý pohľad na výstave vyvedený z miery. V porovnaní s britskou výstavou poskytuje tento americký model nesmiernu rozmanitosť výrobkov, tvrdo súťažiacich o pozornosť gazdinky, takže sa zdá, že balenie je niekedy dôležitejšie ako výrobok. Rozmanitosť je prvý veľký rozdiel, druhý je balenie vo veľkom, ktoré je lacnejšie per lb ($\frac{1}{2}$ kg), takže tu nachádzame múku v 12 kg krabiciach, ice cream v $\frac{1}{2}$ -galónovom alebo 1-galónovom balení (1 galón je 4,545 litra), mlieko v balení po 1 galóne, syr cottage atď. tiež vo väčšom balení.

Schnellgefrieren von Tiefkühlkostverpackungen.

(Rýchle zmrazovanie balených potravín.)

Neue Verpack., 22, 1969, č. 4, s. 534.

1 obr.

Hlboké zmrazovanie potravín sa dnes robí, okrem klasických spôsobov, tekutým dusíkom. Prednosťou tohto spôsobu je, že akosť potravín mrazením nie je ovplyvňovaná a mrazenie sa robí kontinuálne. Okrem toho ide tu o úsporu miesta a investičné náklady sú tiež menšie. Nedostatkom je dosiaľ relatívne vysoká cena tekutého dusíka. Uvádza sa zariadenie o výkone 260—1360 kg/hod.