

## ОЖЕ – ЭЛЕКТРОННАЯ И ФОТОЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ПАССИВИРУЮЩЕЙ ПЛЕНКИ НА БЕЛОЙ ЖЕСТИ

*Сельскохозяйственный факультет, НИИ технологии продовольствия и биохимии  
при Белградском университете,  
ул. Неманина, 6, 11080, г. Белграде-Зенун, Югославия*

Структура пассивирующей пленки играет важную роль в адгезии лака на белой жести, а также в дальнейшем поведении консервных банок с различным содержимым.

В настоящей работе исследован состав пассивирующей пленки на белой жести и его влияние на лакирование и адгезию лака. Состав – структура пассивирующей пленки на белой жести после хранения – исследован методом Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) при профилировании и удалении поверхностного слоя образца и одновременном бомбардировании поверхности ионами аргона в течение 1, 3, 8 и 15 мин и также фотоэлектронной рентгеновской спектроскопией (ФЭРС).

### **Введение**

Развитие новых материалов обусловило необходимость разработки большого числа методов определения характеристик материалов, так как классические методы не дают удовлетворительных результатов [1 – 4].

Определение элементного состава материала является обычным во временной практике [5, 6]. Дополнительным требованием может быть установление типа химических связей, которые эти элементы создают в исследованном материале, или присутствие адсорбированных частиц на его поверхности [7 – 12]. Иногда нужно установить морфологию или структуру поверхности, шероховатость образца, его гомогенность или присутствие дефектов в структуре [13 – 18].

Сейчас в мире существует много методов, которые удовлетворяют этим потребностям. Их выбор зависит прежде всего от информации, которая нужна об этом материале.

Параметры, характеризующие поверхности, разделяются на две большие группы: первая анализирует морфологические качества поверхности, используя микроскопические методы, вторая устанавливает химический состав поверхности, используя спектроскопические методы. Электронномикроскопические и спектроскопические методы в настоящее время являются мощным обеспечением для удовлетворения этих требований [4].

В данной работе использовалась Оже-электронная спектроскопия и ФЭРС для исследования состава пассивирующей пленки на белой жести после хранения в течение 1 месяца, 2 и 3 года после лакирования образцов белых жестей с Al-пигментным лаком. Определялась исходная адгезия после термической обработки, а также исследовалось изменение адгезии лаков в зависимости от состава пассивирующей пленки и времени хранения [19 – 21].

### **Экспериментальная часть**

#### **Белая жесь**

Для исследования использовались ленты белой жести производства фабрики “САРТИД 1913” АД. Белая жесь, г. Шабац, Сербия и Черногория. Ширина ленты равна 869 мм, толщина 0,24 мм, слой олова  $2,8/2,8$  г/м<sup>2</sup> (на нижней и верхней стороне ленты). Олово в сплаве 1,23/1,28 г/м<sup>2</sup>, масса слоя масла 2,9 мг/м<sup>2</sup>. Масса пассивирующей пленки (Cr) 2,54 мг/м<sup>2</sup>.

Из ленты белой жести изготовлены пластины размерами 869 мм × 700 мм, которые были упакованы и складированы при комнатной температуре на 1 месяц, 2 и 3 года.

Для исследования методами ОЭС и ФЭРС после складирования от пластин жести взяты образцы размерами  $1 \times 1$  см<sup>2</sup>, остатки листа жести лакировали Al-пигментным лаком. После этого проведены испытания исходной адгезии и адгезии после термической обработки. Образец 1 – складирован на 3 года, образец 2 – на 2 года, образец 3 – на 1 месяц.

### Оже–электронная спектроскопия

Для измерения Оже-спектров использован прибор RIBER OPC 105 (Ruel-Malmasion, Франция). Условия анализа образца: время профилирования – бомбардировки 1, 8, 15 мин, начальное напряжение 3 кВ, скорость изменения напряжения 1 эВ/с, радиус луча 100,  $A_r$  – рассеяние 3,5 кВ, вакуум  $1,33 \cdot 10^{-3}$  Па.

Чувствительность прибора при определении химических элементов представлена в табл. 1.

Таблица 1. Точность определения химических элементов

| Элементы | Точность определения, % |
|----------|-------------------------|
| S        | 0,82                    |
| Cl       | 1,1                     |
| C        | 0,2                     |
| Sr       | 0,82                    |
| Cr       | 0,32                    |
| O        | 0,52                    |

После очищения поверхности образца спиртом проводится профилирование – бомбардирование этой поверхности ионами аргона из ионной пушки. Образец сначала ставят под прямым углом ( $90^\circ$ ) с целью достижения прямых столкновений, затем меняют положение источника с целью обеспечения угла столкновения  $100^\circ$ . Для количественного анализа использована основная линия для определения хрома и пиковая амплитуда для остальных элементов.

### Фотоэлектронная рентгеновская спектроскопия

Явления, на которых основывается фотоэлектронная спектроскопия, похожи на Оже-электронную спектроскопию. Отличие от Оже-спектроскопии заключается в том, что возбуждение образца производится не электронным пучком, а монохроматическим рентгеновским излучением (обычно это  $MgK_\alpha - 1253,6$  эВ или  $AlK_\alpha - 14786,6$  эВ). Оно может проникать в твердый материал на глубину до 10 нм. Результатом его взаимодействия с атомами в поверхностном слое (фотоэлектрический эффект) является эмиссия электронов, причем первичный пучок создается не электронами, а фотонами.

Для измерения спектров использован прибор ускорения RIBER OPC 105 (Ruel-Malmasion, Франция) с рентгеновским источником 1486,6 эВ, напряжением 1 кВ при давлении вакуума  $1,33 \cdot 10^{-7}$  Па,  $A_r$  – рассеяние 2,8 кВ, свободный путь излученного электрона 10 нм.

### Определение адгезии лака

Степень адгезии лака определяли на основании теста “капельной адгезии” [22] с помощью самоклеющейся ленты по следующей методике:

- на горизонтально расположенный образец белой жести наносят на каждую точку 3 – 5 капель лака;
- оставляют сохнуть на воздухе в течение 60 мин;
- нагревают в течение  $10 \pm 5$  мин при  $210 \pm 2^\circ C$  и охлаждают на воздухе при комнатной температуре;
- металлической иглой на образце в нескольких местах делают насечки в виде креста;
- заклеивают клеящейся лентой участок с нанесенной меткой “X”;
- ленту сразу отрывают;
- визуально оценивают вид поверхности лака, которая была покрыта лентой, и оценивают (в %), сколько лака снято.

Выражение “степень адгезии лака” обозначает квадратный корень процента лака, который отделился от поверхности [19, 22].

На рис. 1 схематически показано сечение белой жести.

### Характеристика поверхности с использованием Оже-электронной спектроскопии

По результатам Оже-анализа на поверхности образца обнаружено большое количество углерода, вероятно от слоя масла. При профилировании образца обнаружено, что количество углерода снижается при условии, что масло отсутствует на пассивирующей пленке. На поверхности образца найдено также определенное количество серы и хлора, которое снижается по профилю образца. Эти

элементы находятся в пассивированном слое, а в поверхностном слое, вероятно, вследствие их адсорбции.

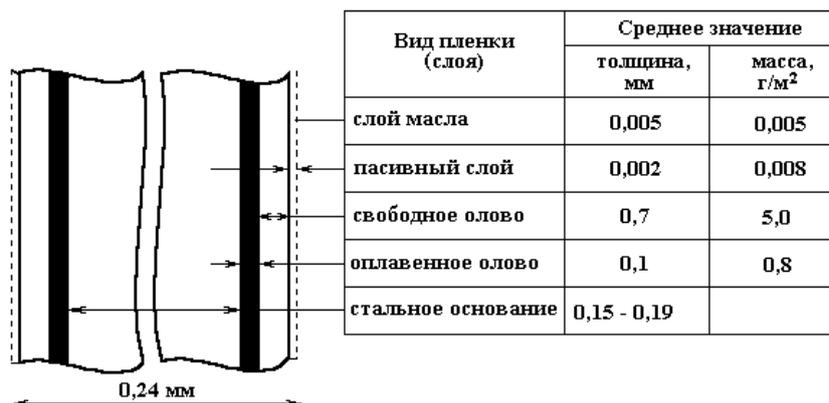


Рис. 1. Расположение слоев в белой жести

Количество кислорода растет до определенной глубины, а потом снижается в соответствии с фактом, что при условии в состав масла входит кислород, а после профилирования слой масла исчезает, и количество кислорода растет вследствие появления окислов олова и хрома. При дальнейшем профилировании количество кислорода снижается, потому что уменьшается количество указанных окислов, в то время как возрастает содержание Sn<sup>0</sup> и Cr<sup>0</sup>, вследствие чего повышается и общий процент Sn и Cr. Количество хрома тоже сначала повышается, потому что пассивирующий слой, в котором находится окисел хрома, покрыт слоем масла, и при профилировании увеличивается относительное количество хрома. При последующем профилировании количество хрома понижается вследствие удаления пассивированного слоя.

Количество олова в течении профилирования постоянно повышается, потому что приближается слой оловянного покрытия.

Типичные Оже спектры для образцов 1 – 3 показаны на рис. 2 – 10. В табл. 2 – 4 приведены результаты Оже-анализа трех исследованных образцов белой жести, в то время как на рис. 11– 13 показана зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности.

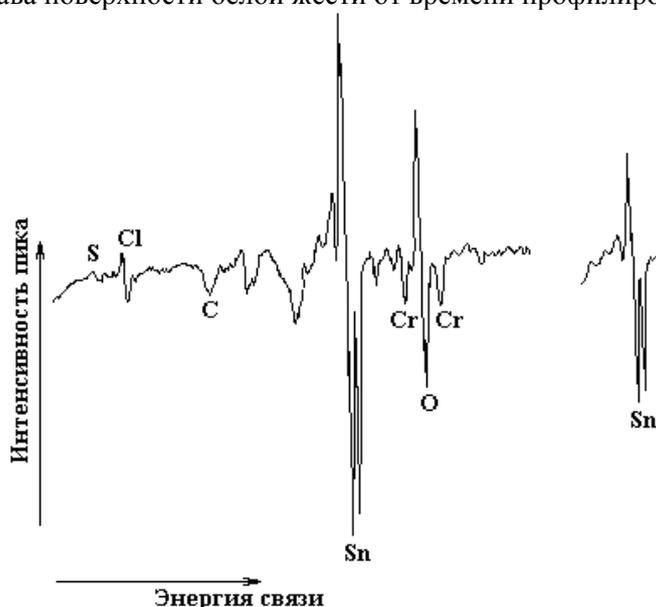


Рис. 2. Оже-спектр поверхности образца 1 без профилирования

### Сравнение результатов ОЭС и ФЭС

Оже-анализом установлено, что на образце 1 на поверхности пассивированной пленки (после удаления масла и профилирования поверхности в течение 1 мин) имеется 22% Sn и 28% Cr (табл. 2). ФЭС-анализом (ФЭС-спектры представлены на рис. 14 – 16) установлено, что на поверхности образца 1 пассивированная пленка содержит окисел олова (II), окисел олова (IV) и окисел хрома (III). Отметим, что не удалось разделить окислы олова (II) и олова (IV). Предполагается, что полученные

ОЭС анализом 22% Sn отвечают содержанию 22% окислов ( $\text{SnO}+\text{SnO}_2$ ), так как ФЭРС анализом установлено существование хрома в виде  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Констатируется 28%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в образце (в соответствии с данными Оже-анализа о наличии 28% Cr).

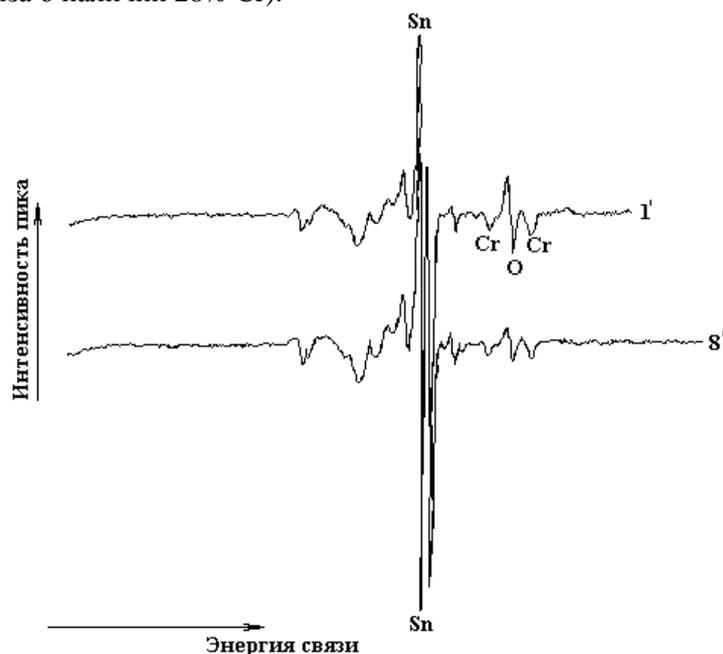


Рис. 3. Оже-спектр поверхности образца 1 при полировании в течение 1 и 8 мин

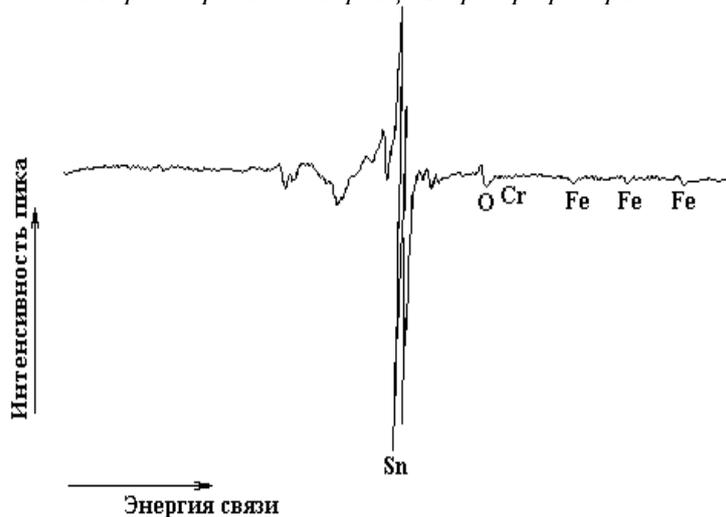


Рис. 4. Оже-спектр поверхности образца 1 при полировании в течение 15 мин

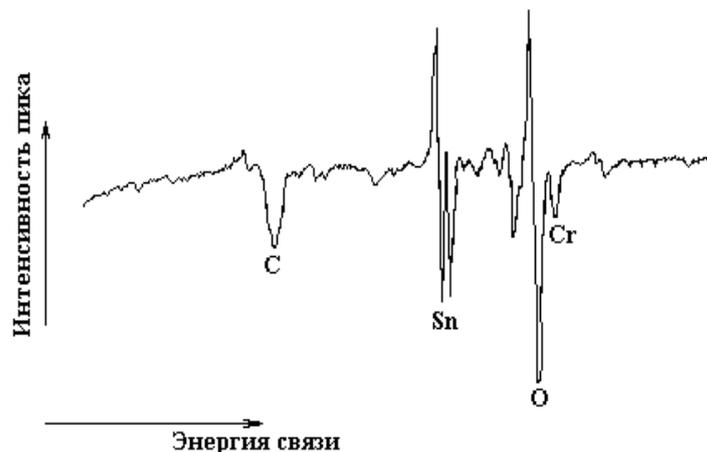


Рис. 5. Оже-спектр поверхности образца 2 без полирования

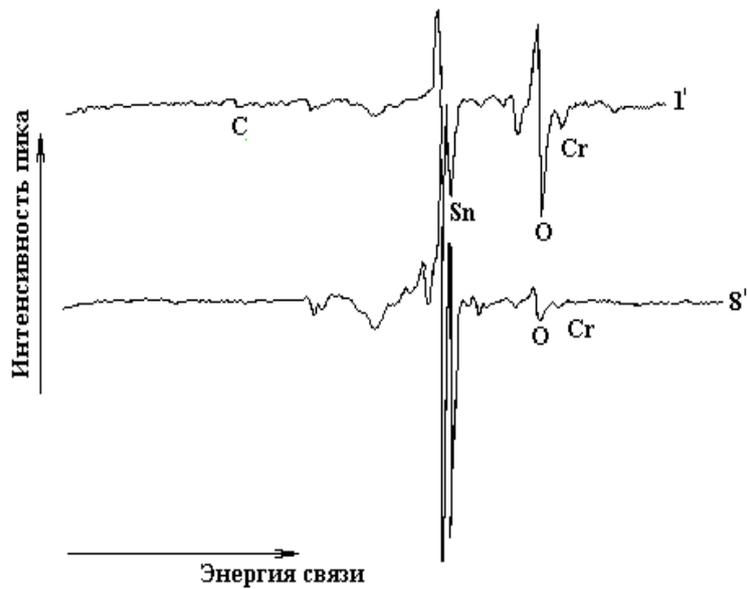


Рис. 6. Оже-спектр поверхности образца 2 при профилировании

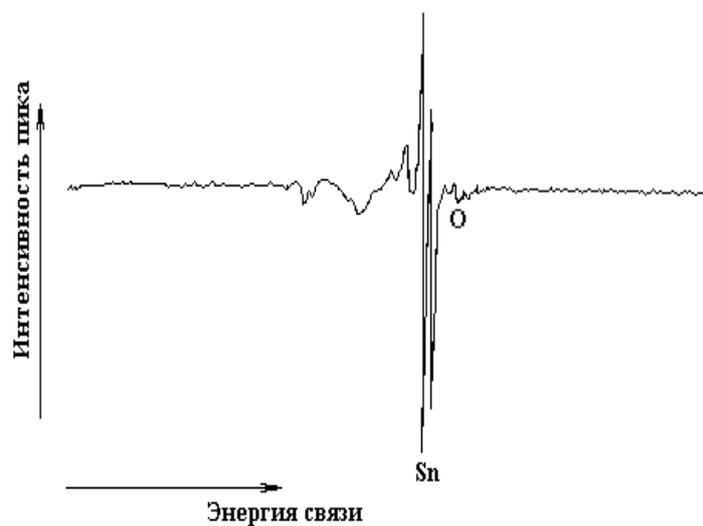


Рис. 7. Оже-спектр поверхности образца 2 при профилировании в течение 15 мин

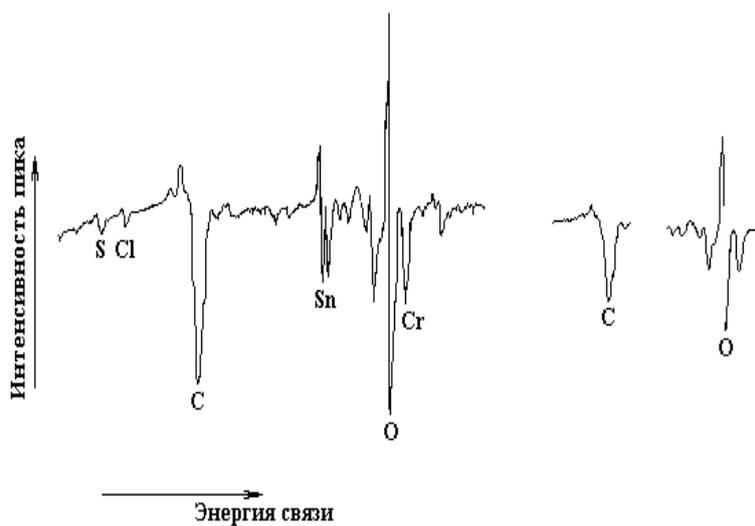


Рис. 8. Оже-спектр поверхности образца 3 без профилирования

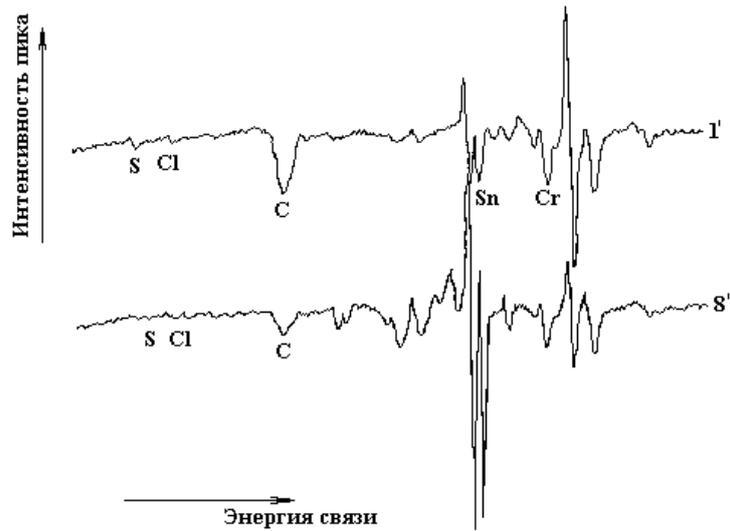


Рис. 9. Оже-спектр поверхности образца 3 при профилировании в течение 1 и 8 мин

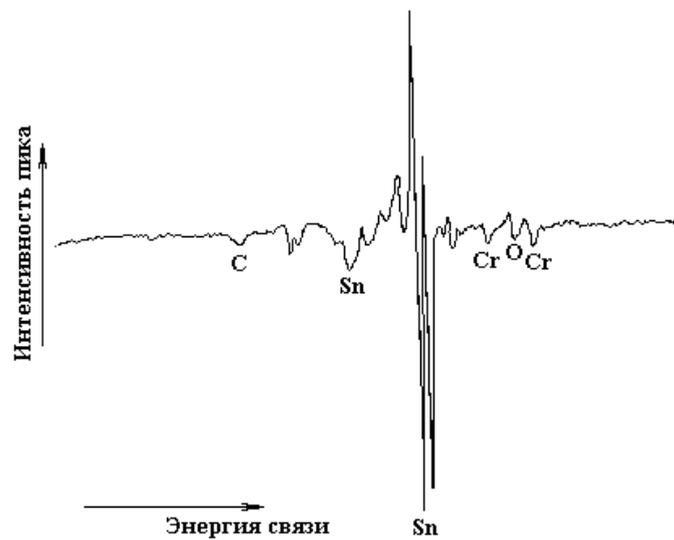


Рис. 10. Оже-спектр поверхности образца 3 при профилировании в течение 15 мин

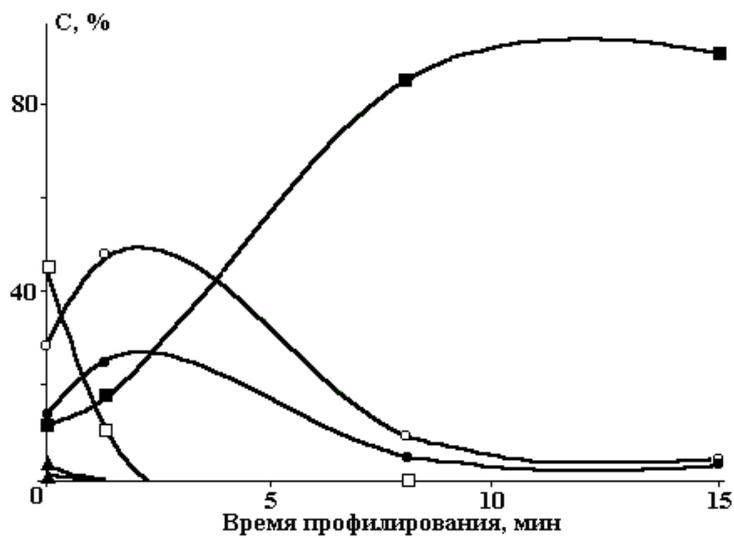


Рис. 11. Зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности образца 1: ▲ – S, □ – C, ■ – Sn, ○ – O, ● – Cr, ◊ – Cl

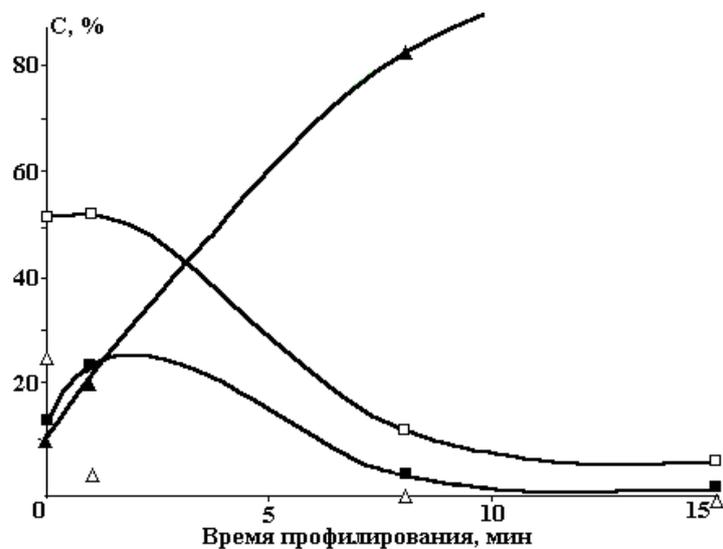


Рис. 12. Зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности образца 2: ▲ – S, □ – C, ■ – Sn, ○ – O, ● – Cr, △ – Cl

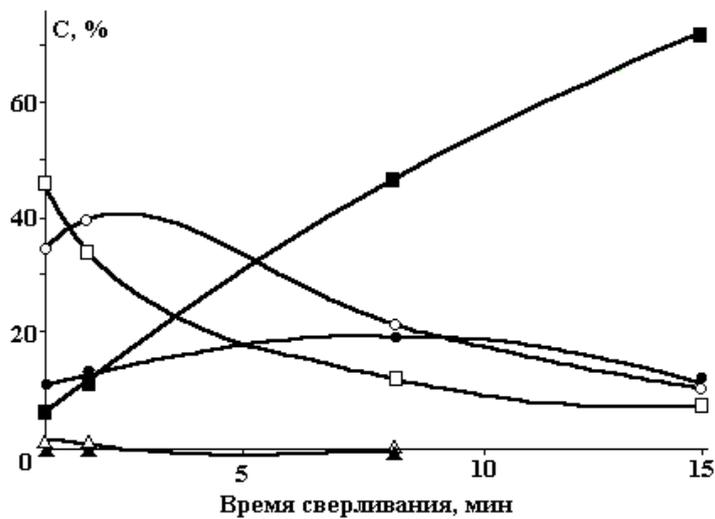


Рис. 13. Зависимость состава поверхности белой жести от времени профилирования поверхности образца 3, : ▲ – S, □ – C, ■ – Sn, ○ – O, ● – Cr, △ – Cl

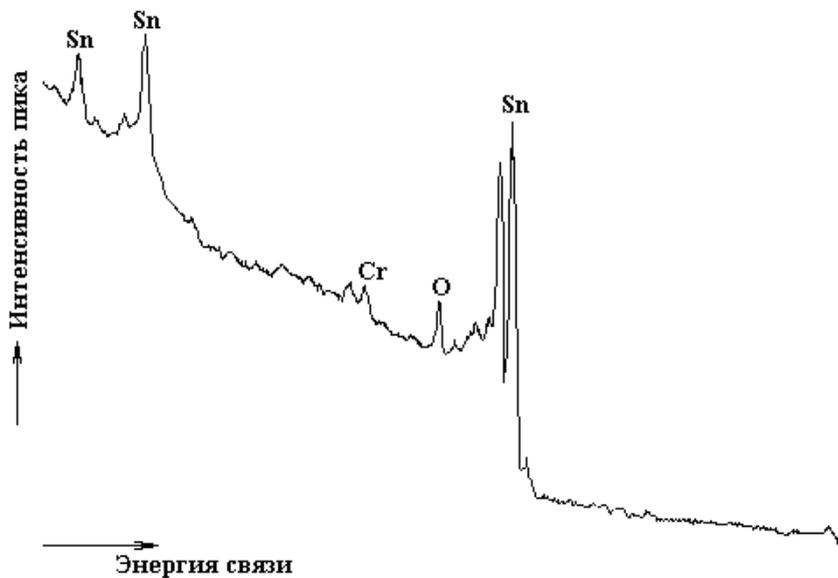


Рис. 14. ФЭРС-спектр для образца 1

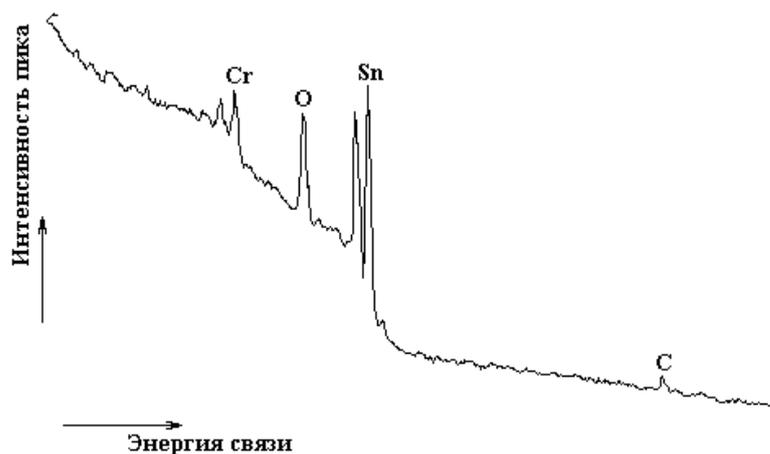


Рис. 15. ФЭРС-спектр для образца 2

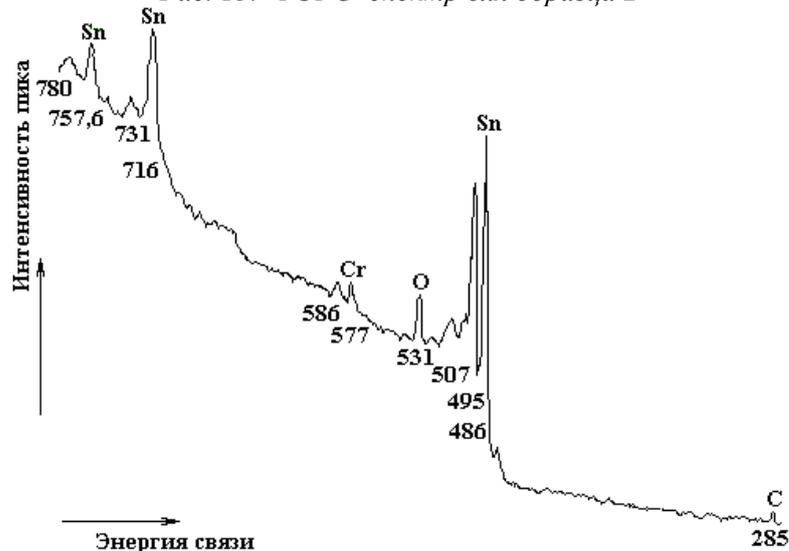


Рис. 16. ФЭРС-спектр для образца 3

Содержание оксидов во всех образцах показано в табл. 5.

Таблица 5. Содержание оксидов в исследованных образцах

| Образец, № | Сумма оксидов, в %<br>(SnO+SnO <sub>2</sub> +Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) |
|------------|---|
| 1          | 50  |
| 2          | 45  |
| 3          | 25  |

Видно, что процентное содержание оксидов металлов (масс. доля, %) увеличивается со временем хранения (табл. 5).

#### Результаты определения адгезии лака

На лакированных образцах исследована исходная адгезия лака через 48 ч после лакирования. Установлено, что исходная адгезия лака ослабляется с повышением атомных концентраций Cr, O, Sn на поверхности белой жести и со старением образца.

Все тесты адгезии лака показали, что адгезия лаков на исследованных образцах приемлема для практических целей.

#### Выводы

При применении фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии и Оже-спектроскопии можно получить данные об элементном составе поверхности образцов, валентности элементов, а с помощью профилирования слоев определить элементный состав каждого слоя в пассивирующей пленке.

Данные, полученные с помощью такого анализа, могут быть значимыми для производителей пассивированной белой жести. Для переработчиков белой жести существенен состав пассивирующей

пленки с учетом необходимости осуществления процесса паяния, сваривания и процесса лакирования и адгезии лака на белой жести.

Применение методов фотоэлектронной рентгеновской и Оже-спектроскопии в данной работе показало, что белые жести после хранения в течение трех лет имеют состав поверхности и способность к адгезии лака, приемлемые для использования в промышленности в частности, в пищевой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Wagner C.D., Riggs W.M., Davis L.E., Moulder J.F., Mullenberg G.E.* Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Ed.by G.E.Mullenberg, Minnesota: Perkin-Elmer, 1978.
2. *Ebben G.J., Lawson G.J.* Electronic Microscopy of a Alloyed Tin Plate Layer // *J.Appl.Phys.*, 1963. N 34.
3. *Ibach H.* Electron Spectroscopy for Surface Analysis. Ed.by H.Ibach, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1997.
4. *Dekanski A.* Kako elektronske tehnike omogućavaju površinsku karakterizaciju materija. I. Elektronska spektroskopija // *Hem.Ind.(Beograd)*. 1997. N. 51(9) S.349-359.
5. *Albu-Yaron A., Smith D.A.* Some Transmission Electron Microscope Observations of the Structure and Composition of Passivation Films on Tinplate // *Br. Corros.J.* 1979. S. 14.
6. *Fousse D.H., Aubrun Ph.J.* Characterisation of Tinplate Passivation Through Magnetic Measurements, 2<sup>nd</sup> Internat.Tinplate Conference, London, 6-10 October.1980. P. 236.
7. *Albu-Yaron A., Smith D.A.* 2<sup>nd</sup> Internat.Tinplate Conference, London, 6-10 October.1980. P. 256.
8. *Fousse D.H., Aubrin Ph.J.* 2<sup>nd</sup> Internat.Tinplate Conference, London, 6-10 October.1980. P. 263.
9. *Azzeri N., Splendorini L.* // *Surface Techn.* 1982. N. 15. P. 255-275.
10. *Azzeri N., Ingo G., Battistoni C., Mattogono G., Paparazzo E.* // *Surface Techn.* 1984. N. 24. P. 391-404.
11. *Splendorini L., Ferrari V., Mazzer M., Azzeri N.* CSM Report No. 461R, July 1983.
12. *Azzeri N., Pacelli L.* CSM Report No. 479R, April 1984.
13. *Leroy V., Servais J.P., Hatsraken L., Renald L., Lempereur J.* 1<sup>st</sup> Internat.Tinplate Conference, London, 5-8 October.1978. P. 399.
14. *Servais P., Lempereur J., Renald L., Leroy V.* // *Br.Corros.J.* 1979. N. 14(3). P. 126-132.
15. *Riviere J.C.* // *Materials Sience and Eng.* 1980. N. 42. P. 42-54.
16. *Johannessen J.S., Grande A.P.* // *Materials Sience and Eng.* 1980. N. 42. P. 321-327.
17. *Huffman G.P., Dunmyre G.R.* // *J.Electrochem.Soc.* 1978. N. 125(10). P. 1652-1656.
18. *Azzeri N., Splendorini L.* // *Imballagio.* 1980. N. 292. P. 65-79 and 81.
19. *Tošković D.* Uticaj sastava pasivizacionog filma i starosti belog lima na lakiranje i adheziju laka na belom limu, magistarski rad, Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, 1989.
20. *Tošković D.* Ispitivanje sastava pasivaizacionog filma na belom limu AES spektroskopijom i fotoelektronskom spektroskopijom (ESCA) // *Savremeno pakovanje*, 1994. N.1-3. S. 47-54.
21. *Rajković M.B., Tošković D., Vereš M., Ćirić I.* The Application of the Electronic and the X-ray Photoelectronic Spectroscopy (XPS) for the Examination of the Passivation Film on the Tinplate // *Journal of Agricultural Sciences.* 1999. N. 44(1). P. 67-77.
22. *Priručnik za liniju za elektrokalajisanje* // United States Steel Corporation, 1970.

Поступила 17.02.03

## Summary

The structure of passivation film has an important role in the adhesion of lacquer on the tinplate, and also in further behavior of the can filled with a different content. It is for this reason that the composition of passivation film and its influence on lacquering and adhesion were examined in this work. The composition of passivation film on the tinplate was examined after storage by the application of the AUGER spectroscopy (AES) and by the X-ray photoelectric spectroscopy (ESCA). The results show that the tinplates stored during three years have surface composition and capability of adhesion acceptable for use in food industry.