《食品金属容器内壁腐蚀的测定 第1部分：扫描电镜观察与分析》行业标准编制说明

（征求意见稿）

标准起草工作组 2023-08

一、 工作概况

1、任务来源

本项目是根据工业和信息化部办公厅关于印发2021年第二批行业标准制修订和外文版项目计划的通知（工信厅科函〔2021〕159号），计划编号为：2021-0839T-QB，项目名称“食品金属容器内壁腐蚀的测定 第1部分：扫描电镜法”，主要起草单位：中国食品发酵工业研究院等，计划应完成时间2023年。

2、行业概况

薄壁金属容器作为食品的嫁衣，已经广泛应用于食品各相关领域，如罐头食品、饮料、婴幼儿配方奶粉、酒类等。传统食品金属包装材料的升级改造、新型包装材料的研究应用对促进我国食品工业的产业升级和食品安全水平的提高具有重要作用。金属包装容器在加工、运输和贮藏过程中，极易受外界环境因素（如酸性、含盐、高蛋白等）的影响而发生腐蚀。因此，金属包装加工过程常使用有机涂层材料、有机覆膜材料作为金属的保护层以延缓金属包装容器腐蚀所带来的危害。

随着国内经济的快速发展，金属包装行业的市场规模也在不断扩大。据统计，2019年国内金属包装行业的市场规模已经超过了3000亿元。但是腐蚀现象时有发生，腐蚀现象是指金属表面与周围介质发生化学或电化学反应，导致金属表面失去光泽、变脆，甚至会形成凹坑、裂缝、脱落等现象。腐蚀现象不仅会影响金属的力学性能，还会对食品安全产生威胁。

食品金属包装容器的质量检测是确保食品质量非常重要的环节。在食品金属包装容器的质量检测过程中，其内壁耐腐蚀性检测是必不可少的检测项目。扫描电子显微镜（SEM）作为一种先进的表面形貌分析技术，在食品用金属容器腐蚀检测中具有重要作用。

3、主要工作过程

（1）预研阶段

目前，国内还没有专门针对食品金属容器内壁腐蚀的测定方法标准。根据我国及国际食品金属容器标准体系的发展思路，将食品接触金属材料及制品标准分为基础标准、产品标准、方法标准及管理控制标准的要求，亟需制定食品金属容器内壁腐蚀的测定方法标准。我国已经承担 ISO/TC52 薄壁金属容器国际标委会秘书处，制定该国家标准有助于与国际标准对接，促进我国标准走出去，加快行业整合发展。

（2）起草（草案、论证）阶段

2021 年 8 月，项目立项后，全国食品直接接触材料及制品标准化技术委员会金属制品分技术委员会秘书处开始筹建标准起草工作组，并进行了行业情况调研。2022 年 7 月，牵头单位及秘书处组织召开《食品金属容器内壁腐蚀的测定 第 1 部分：扫描电镜法》行业标准网络启动会，会议就标准适用范围、制标难点以及工作分工进行了讨论，并初步形成标准制定工作方案。同时，起草组一致通过将标准名称修改为“食品金属容器内壁腐蚀的测定 第 1 部分：扫描电镜观察与分析”。

（3）征求意见阶段

（4）审查阶段

（5）报批阶段

3、主要参加单位和工作组成员及其所作的工作等

本标准主要由中国食品发酵工业研究院、XXX 等生产企业、行业机构、科研院所共同负责起草。

主要成员：***。

所做的工作：***任工作组组长，主持全面协调工作。***为本标准主要持笔人，负责本标准的起草、编写。***负责收集、分析国内外相关技术文献和资料，并对生产现状和发展情况进行了全面调研。***负责样品收集及测试比对。***负责对各方面的意见及建议进行归纳、分析。

二、 标准编制原则和主要内容

1、标准编制原则

本文件的制定符合产业发展的原则，以科学技术和实验数据为依据，结合产

品实际生产情况，充分考虑食品金属容器行业发展，促进行业提高产品质量，增强企业的市场竞争力，本着先进性、科学性、合理性和可操作性的原则以及标准的目标、统一性、协调性、适用性、一致性和规范性原则来进行本文件的制定工作。

本文件起草过程中，主要按 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构和编写》进行编写。本文件制定过程中，主要参考了以下标准或文件：

GB/T 17359 微束分析 能谱法定量分析

2、标准主要内容的论据

2.1 本标准范围及分类

本文件规定了利用扫描电镜（SEM）对食品金属容器内壁腐蚀部位的取样、试验步骤、检验报告。

本文件适用于食品金属容器及金属盖产品的腐蚀性评价，其他腐蚀样品可参照使用。

2.2 本标准的方法原理

食品金属容器的腐蚀现象常有发生，但是尚未形成适用于食品金属容器腐蚀测定的方法。扫描电子显微镜（SEM）作为一种先进的表面形貌分析技术，在食品用金属容器腐蚀检测中具有重要作用。扫描电镜（SEM）中的成像原理是经高压加速后的聚焦电子束轰击样品表面并产生二次电子等信号，由探测器探测二次电子等信号并转成电信号，经放大器放大后在显示器上显示样品的表面形貌及大小。X 射线能谱仪（EDS）采用聚焦电子束轰击样品表面，激发出样品组成元素的特性 X 射线，根据 X 射线的能量确定元素种类，根据谱线强度进行定性分析。将扫描电镜和 X 射线能谱仪结合，可以分析金属容器腐蚀形貌特点、大小以及主要元素组成等信息，与未腐蚀的样品典型形貌图进行比较，可识别腐蚀可能原因。

目前，国内 SN/T 3009-2011《金属表面海水腐蚀扫描电镜鉴定方法》，未检索到与金属容器内壁腐蚀相关的国内外标准。通过文献查阅及行业调研结果，得到了利用扫描电镜及 X 射线能谱仪，测定食品金属容器内壁腐蚀部位的腐蚀形貌及元素成分，以此分析食品金属容器的腐蚀情况及腐蚀原因。

本文件规定了食品金属容器内壁腐蚀部位的取样、试验步骤、检验报告，可以提高 SEM 在食品用金属容器腐蚀检测中的应用效果，为食品安全提供更加全面的保障。

（1）样品制备

扫描电镜测定用试样的制备一般要求试样平整，最大尺寸小于扫描电镜样品台直径。但是对于食品金属容器腐蚀样品，为了便于分析比较，观察区域应含有腐蚀区域及未腐蚀区域，尤其是盛装过内容物的腐蚀样品表面有锈斑及内容物，因此规定观察前应将试样处理干净，可以采用去离子水和乙醇清洗。清洗后的样品应进行烘干处理。腐蚀区域在截面时，需要对截面进行观察，应采用离子研磨仪或机械磨抛设备进行断面处理。机械磨抛指将样品进行镶嵌处理，再对其截面进行机械研磨和抛光，得到平整的断面。离子研磨指采用氩离子束直接对截面无应力加工，也可对机械磨抛后的样品进行二次加工，消除残余应力和划痕。

（2）金属镀膜

是否需要镀膜和样品的导电性有关，导电性好的样品无需镀膜，导电性差的样品采用低真空模式观察时也可不镀膜，采用其他模式观察时需要金属镀膜。

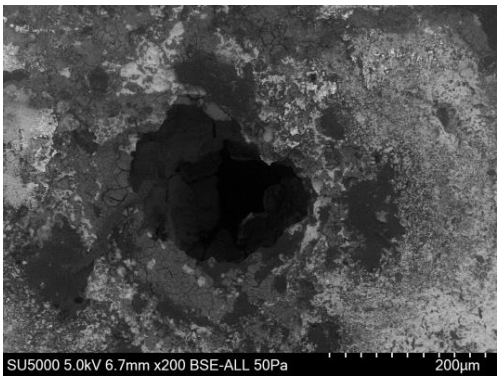
（3）测试参数选择

在规定扫描参数时，区分了应用场景，表面形貌分析和能谱分析不同。

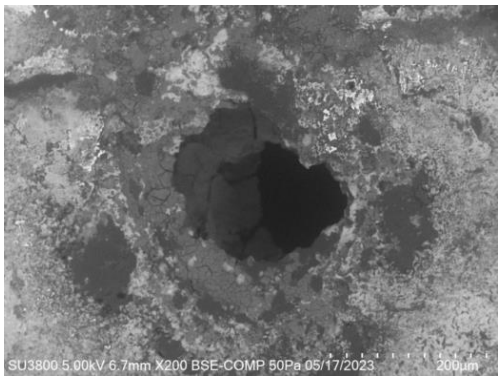
三、 主要试验（或验证）情况

本文件所规定的技术要求已在长期的生产实践中得到验证。因此标准技术内容合理、可行，具有较强的适用性。为确保样品数据的可靠性和科学性，秘书处组织指定在罐头检测方面有多年经验的检验机构及生产企业完成样品的测定工作。样品 1 是食品金属罐体焊缝腐蚀部位，样品 2 是食品金属盖刻线腐蚀部位，样品 3 是食品基础盖的腐蚀部位。验证 1 为所用日立 SU 5000-Ultim Max 170、验证 2 所用仪器为日立 SU3800- Xplore 30、验证 3 所用仪器蔡司 EVO-18- X-Max-20。

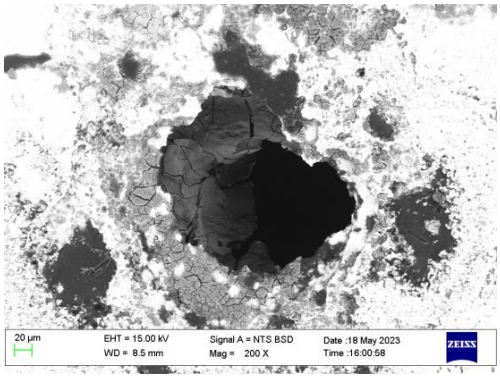
3.1 样品 1



验证 1



验证 2



验证 3

图 1 样品 1 在不同电镜下相同相同放大倍数下 SEM 图像

样品 1 是食品接触用金属罐体焊缝腐蚀部位。首先是制样，将腐蚀区域从容器中裁下，经过清洗烘干后用导电胶固定在样品台上，然后在不同类型的扫描电镜（日立 SU 5000-Ultim Max 170、日立 SU3800- Xplore 30、蔡司 EVO-18-X-Max-20）下使用背散射电子成像模式观察，试验对比发现，背散射电子成像模式效果较好，在高倍下聚焦，然后根据腐蚀孔径大小选择适当的倍率，调节对比度、亮度、使图像清晰。由图 1 可知，三种不同型号的电镜观察的腐蚀孔径形貌一致，腐蚀孔径呈不规则形状，孔径边缘不规整，其上方有一定厚度的腐蚀层，部分腐蚀层剥落。此外，腐蚀区域与未腐蚀区域的边缘较明显，腐蚀区域颜色明显变深，而未腐蚀区域颜色较浅。具体元素分布可结合能谱分析，详见图 2 和图 3。通过面扫描发现，腐蚀区域的漆层和 Sn 层已经脱落。具体定量分析通过点扫描分析，详见图 3。

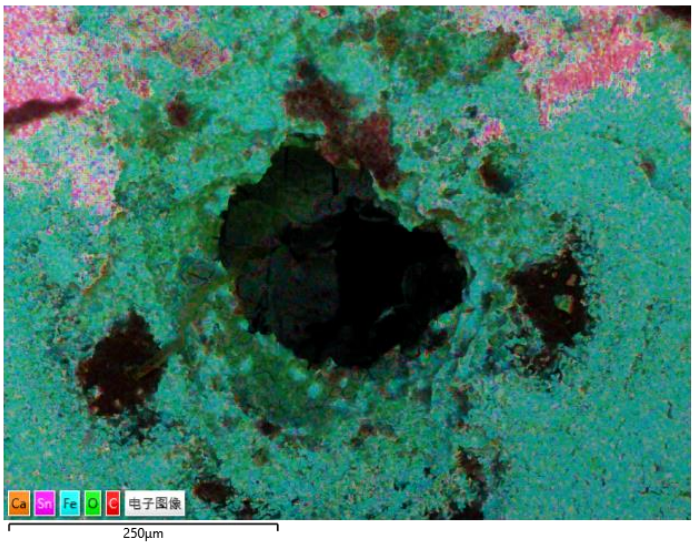


图 2 样品 1 腐蚀穿孔区域 EDS 面扫描图像

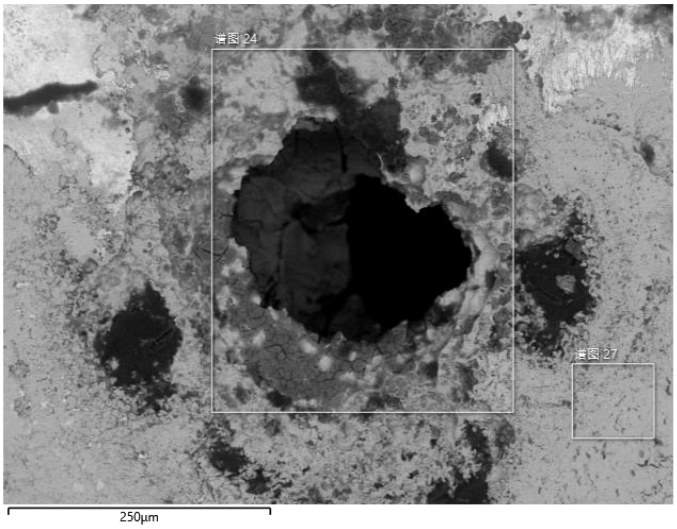


图 3 样品 1 腐蚀穿孔区域 EDS 点扫描图像

表 1 图 3 中腐蚀区域（谱图 24）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

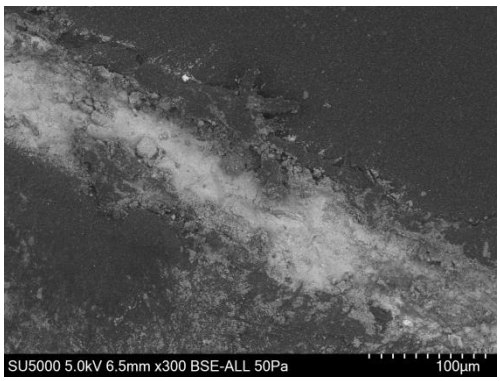
谱图 24	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2	验证 3
Al	0.1	0.2	0.6	0.3	0.5	1.3
Si	0.1	0.2	0.0	0.2	0.3	0.0
P	0.2	0.2	0.0	0.4	0.4	0.0
S	0.1	0.1	0.0	0.2	0.2	0.0
K	0.2	0.2	0.0	0.3	0.3	0.0
Ca	0.6	0.5	1.1	0.8	0.7	1.6
Fe	93.7	93.4	90.3	95.0	94.6	91.6
Cu	1.2	1.3	4.1	1.1	1.1	3.6
Sn	3.7	4.0	3.9	1.7	1.9	1.9
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 2 图 3 中腐蚀区域（谱图 27）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

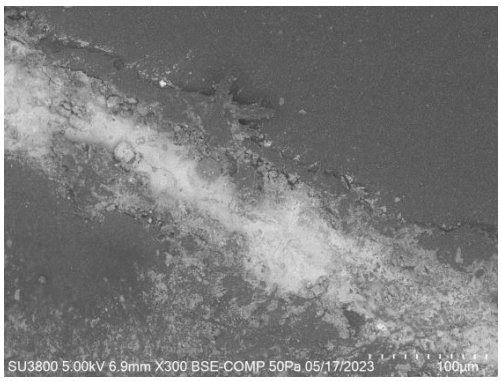
谱图 27	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2	验证 3
Al	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.7
Ca	0.4	0.3	0.9	0.5	0.5	1.2
Fe	98.4	98.4	97.1	98.5	98.5	96.6
Cu	0.4	0.4	1.7	0.3	0.4	1.5
Sn	0.7	0.7	0.0	0.3	0.3	0.0
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

使用 EDS 能谱仪在 20kV 时对样品表面进行分析，EDS 能谱分析中，能谱 EDS 的分辨率约 126eV，而 C 和 O 的峰位都比较低，分别为 0.277eV 和 0.525eV，这里仅仅能分辨出来是否存在 C、O，但是定量不准确，因此本部分删除 C 和 O 后进行归一化分析，可得到样品中主要元素有 Al、Ca、Fe、Cu、Sn 等，其中 Al 含量较低可忽略不计，Ca、Fe、Cu、Sn 的含量接近，误差范围较小。由表 1 和表 2 可知，腐蚀区域 Sn 含量较低，Sn 层已经破坏，Fe 含量较高，已经漏铁。

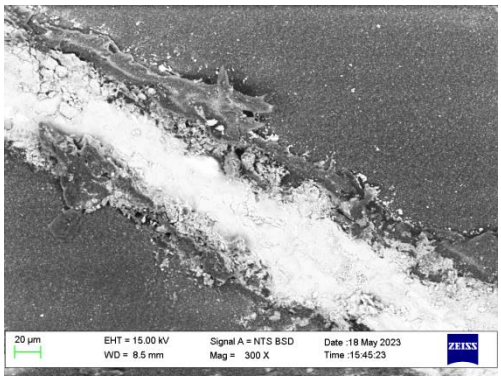
3.2 样品 2



验证 1



验证 2



验证 3

图 4 样品 2 刻线腐蚀区域 SEM 图像

样品 2 是食品接触用金属盖刻线腐蚀部位。首先是制样，将腐蚀区域从金属盖上裁下，经过清洗烘干后用导电胶固定在样品台上，将腐蚀样品固定在导电胶上，然后在不同扫描电镜（日立 SU 5000-Ultim Max 170、日立 SU3800- Xplore 3 和蔡司 EVO-18- X-Max-20）下观察。由图 4 可知，不同型号电镜扫描的区域形貌一致，腐蚀区域沿刻线展开，向四周延展，形态各异，腐蚀区域涂层损坏，未腐蚀区域涂层良好。具体元素分布可结合能谱分析，详见图 5 和图 6。通过面扫描发现，刻线腐蚀区域相对于未腐蚀区域，含 Fe，与扫描电镜形貌观察类似，涂层已经损坏，具体含量需要结合点扫描分析，详见图 6。

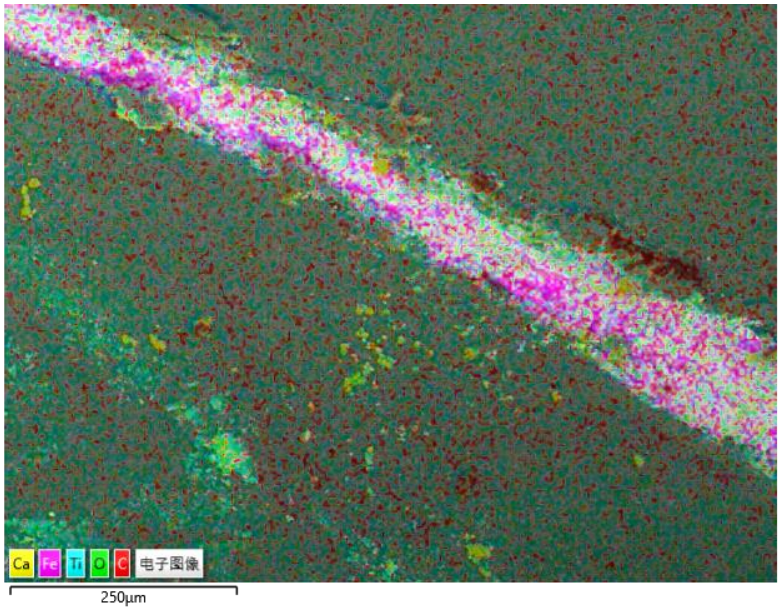


图 5 样品 2 刻线穿孔区域 EDS 面扫描图像

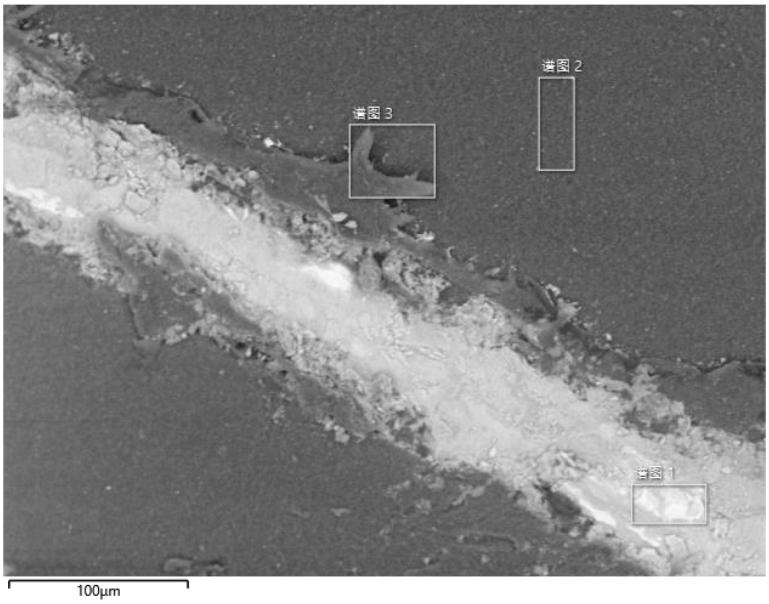


图 6 样品 2 刻线穿孔区域 EDS 点扫描图像

表 3 图 6 中腐蚀区域（谱图 1）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

谱图 1	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2	验证 3
Mg	4.3	0.9	1.7	9.2	2.0	3.7
Al	0.1	0.2	0.0	0.3	0.4	0.0
Si	0.2	0.2	0.0	0.3	0.3	0.0
S	0.2	0.2	0.4	0.3	0.3	0.6
Cl	0.8	0.2	0.5	1.1	0.3	0.7
Ca	0.6	0.4	0.5	0.7	0.6	0.6
Ti	2.2	2.0	1.3	2.4	2.3	1.5
Fe	90.4	95.1	91.6	84.6	93.0	89.4
Zn	1.3	0.9	4.1	1.0	0.8	3.4
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 4 图 6 中未腐蚀区域（谱图 2）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

谱图 2	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2	验证 3
Al	1.2	1.0	0.0	2.1	1.8	0.0
Si	1.1	0.9	0.0	1.9	1.6	0.0
Ti	86.2	82.9	81.0	86.1	83.6	83.2
Fe	11.6	15.2	19.0	9.9	13.0	16.8
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 5 图 6 中区域（谱图 3）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

谱图 3	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2（发）	验证 3（奥）
Mg	0.1	0.5	0.0	0.2	0.9	0.0
Al	0.8	1.1	0.0	1.4	1.9	0.0
Si	1.3	0.9	0.0	2.3	1.4	0.0
Ca	1.0	1.5	0.0	1.2	1.9	0.0
Ti	70.6	70.3	65.4	72.2	71.8	69.9
Fe	23.1	22.6	23.3	20.3	19.8	21.3
Zn	3.1	3.2	11.3	2.3	2.4	8.8
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

由表 3~表 5 可知，不同型号电镜和能谱的数据相接近，刻线腐蚀区域（谱图 1）Fe 含量较高，在 90%左右，误差范围为±2.5 以内，对于未腐蚀区域（谱图 2）Ti 含量较低较高，谱图 3 位涂层翘起区域 Ti 含量较高。针对表 3~表 5 的数据误差范围在±2.5 以内。

对刻线腐蚀边缘部位进行 EDS 面扫描能谱分析，能够直观的观察到刻线的

腐蚀破损情况。破损严重区域 Fe 含量较高。详见图 7。

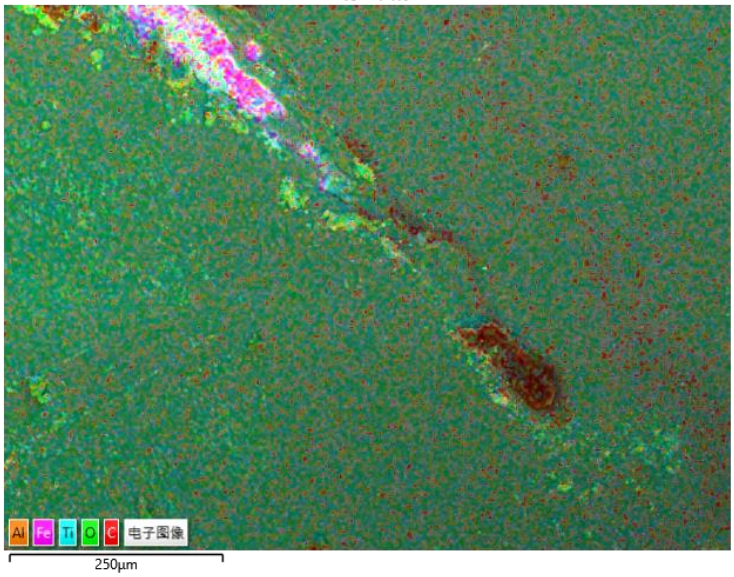
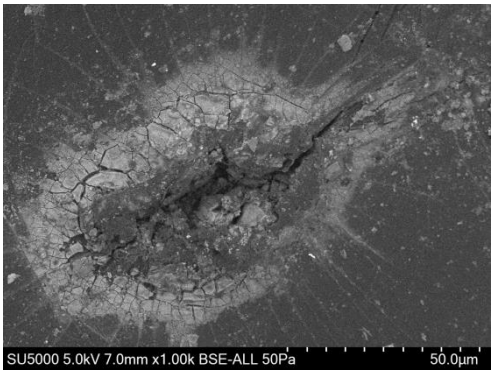
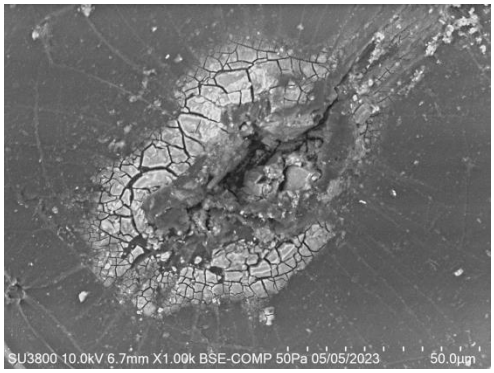


图 7 样品 2 刻线腐蚀末端面扫描图像

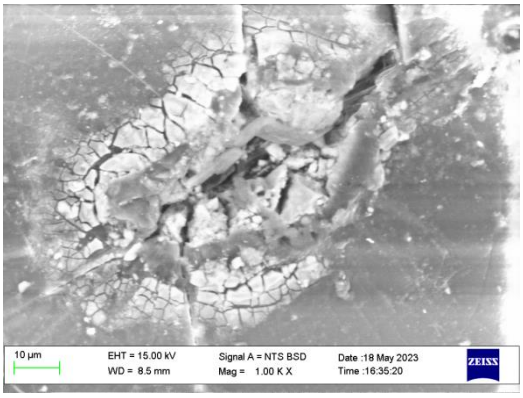
3.2 样品 3



验证 1



验证 2



验证 3

图 8 样品 3 基础盖腐蚀区域 SEM 图像

样品 3 是食品接触用基础盖腐蚀部位。首先是制样，将腐蚀区域从金属盖上

裁下，经过清洗烘干后用导电胶固定在样品台上，将腐蚀样品固定在导电胶上，然后在不同扫描电镜（日立 SU 5000-Ultim Max170、日立 SU3800- Xplore 30 和蔡司 EVO-18- X-Max-20）下观察。由图 8 可知，不同型号电镜扫描的区域形貌一致（验证 3 为后来测试，样品落入灰尘），腐蚀区域，向四周延展，形态各异。具体元素分布可结合能谱分析，由图 9 可以看出，腐蚀区域 Ca、Si、O 含量较高，集中分布在中心区域，可能是由内容物因为的腐蚀，同时整个扫描区域，铁均匀分布。具体元素含量可经过点扫描分析，详见图 10。

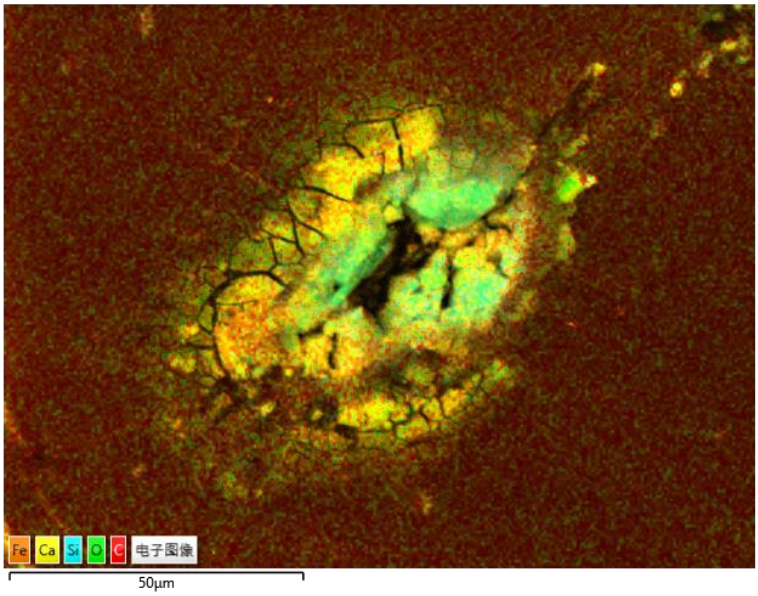


图 9 样品 3 基础盖腐蚀区域 EDS 面扫描图像

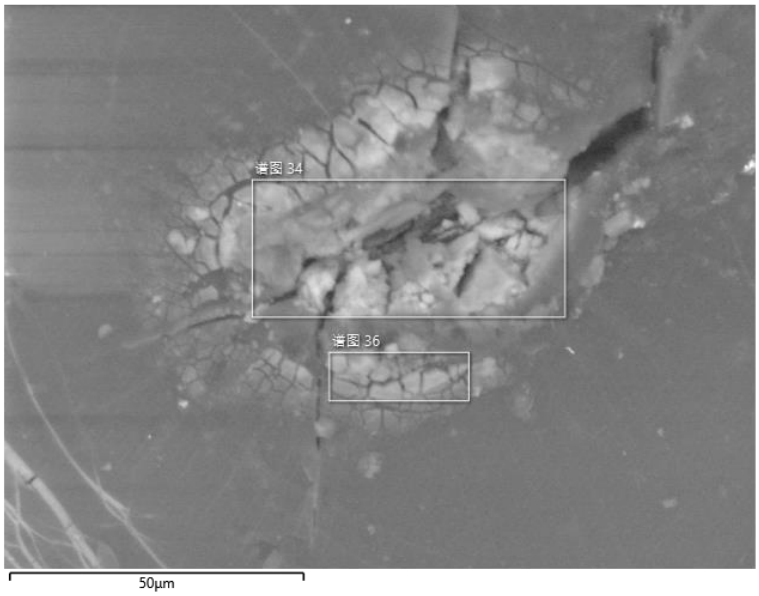


图 10 中基础盖腐蚀区域 EDS 点扫描图像

表 6 图 8 中腐蚀区域（谱图 34）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

谱图 34	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2	验证 3
Na	6.4	5.6	8.5	10.5	9.4	13.7
Mg	0.8	0.6	0.0	1.2	1.0	0.0
Al	9.4	9.6	9.6	13.1	13.6	13.1
Si	17.6	17.8	20.0	23.5	24.2	26.1
P	4.9	5.6	9.2	5.9	6.9	10.8
S	1.1	0.8	1.3	1.2	1.0	1.5
Cl	4.5	3.7	5.0	4.7	4.0	5.1
K	2.0	2.1	3.4	2.0	2.1	3.2
Ca	15.6	10.9	9.2	14.6	10.4	8.4
Ti	0.8	0.9	0.0	0.5	0.7	0.0
Fe	30.6	34.6	24.9	20.5	23.7	15.4
Zn	0.6	1.8	0.0	0.4	1.1	0.0
Sn	5.7	6.0	9.0	1.8	1.9	2.8
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

表 7 图 8 中腐蚀区域（谱图 36）EDS 除去 C、O 后归一化数据比对

谱图 36	Wt/%			At/%		
元素	验证 1	验证 2	验证 3	验证 1	验证 2	验证 3
Na	5.0	3.2	11.4	9.4	6.0	19.2
Mg	0.7	0.7	0.0	1.1	1.3	0.0
Al	1.3	2.0	2.0	2.1	3.2	2.8
Si	2.7	4.0	8.1	4.1	6.3	11.1
P	3.5	3.5	4.0	4.9	4.9	4.9
S	2.0	1.4	1.5	2.8	2.0	1.8
Cl	7.8	7.5	9.6	9.4	9.2	10.4
K	2.2	2.3	2.4	2.4	2.5	2.4
Ca	19.3	16.5	18.0	20.8	18.1	17.4
Ti	1.1	1.0	0.0	1.0	0.9	0.0
Fe	54.5	58.1	43.1	42.0	45.7	29.9
总量	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

由表 7~表 8 可知，不同型号电镜和能谱的数据相接近，本部分重点对比验证 1 和验证 2 腐蚀区域 Fe 含量较高，谱图 34 的 Fe 含量在 30%左右，谱图 36 铁含量在 50%以上。

综合以上描述，扫描电镜测试与分析适用于食品金属容器内壁腐蚀的测定，且能够定性和定量，测试方法较为成熟且在行业内广泛采用。通过测试方法的比对工作，结果表明，三家单位或企业的测试结果基本一致，验证了方法适用性与

准确性。

四、 标准中涉及专利的情况

本标准不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益、对产业发展的作用等情况

随着国内经济的快速发展，金属包装行业的市场规模也在不断扩大。据统计，2019 年国内金属包装行业的市场规模已经超过了 3000 亿元。腐蚀现象是指金属表面与周围介质发生化学或电化学反应，导致金属表面失去光泽、变脆，甚至会形成凹坑、裂缝、脱落等现象。腐蚀现象不仅会影响金属的力学性能，还会对食品安全产生威胁。

我国已经成为食品金属容器的产业大国和出口大国，在食品金属容器的质量检测过程中，其内壁耐腐蚀性检测是必不可少的检测项目。在国内，针对食品金属容器（包括金属盖）产品内壁腐蚀的测定方法有扫描电镜法，电化学方法等。扫描电子显微镜在样品室中的腐蚀试样不仅可以沿三维空间移动，还能够根据观察需要进行空间转动，便于对腐蚀部位进行连续、系统的观察分析；且扫描电镜微腐蚀图像真实、清晰，并富有立体感，在金属断腐蚀和显微组织三维形态的观察研究方面获得了广泛地应用。目前还没有专门针对食品金属容器内壁腐蚀的测定方法标准，因此，本项目重点为了提升现标准方法的科学性、先进性问题，制定该国家标准有助于与国际标准对接，促进我国标准走出去，加快行业整合发展。对推进行业发展，分析腐蚀原因进而避免腐蚀现象，对食品接触用金属包装产业的发展具有重要意义，同时该标准的制定也将包装容器与实罐连接起来，对食品行业产业链的发展同样具有重要意义。

六、 与国际、国外对比情况

本标准没有采用国际标准。

本标准水平为国内领先水平。

七、 在标准体系表中的位置，与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

本标准与现行相关法律、法规、规章及相关标准协调一致。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

无。

九、 标准性质的建议说明

建议本标准的性质为推荐性行业标准。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一、 废止现行相关标准的建议

无。

十二、 其他应予说明的事项

无。