

Также следует заметить, что используемые компоненты топлива, такие как несимметричный диметилгидразин склонны к разложению и трансформации по множеству путей и с образованием нескольких десятков соединений, которые также вызывают изменение химии поверхности сплавов.

Для создания оптимальных условий эксплуатации и предотвращения нежелательных последствий во время эксплуатации актуальным является изучение химии поверхности конструкционных материалов и её изменение в процессе эксплуатации. На сегодняшний день существует множество методов исследования поверхности [1]. Однако масс-спектрометрические методы применяются крайне редко, несмотря на ряд существенных преимуществ таких как информативность и экспрессность [2]. В связи с этим, актуальным является применение масс-спектрометрического метода. Метод масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией является удобным и экспрессным методом исследования поверхности и распределения вещества по поверхности. Преимуществом данного метода является чувствительность на уровне 10^{-9} – 10^{-7} атомных процента [3].

Таким образом, целью исследования было выявление дефектов структуры, а сравнение результатов исследования исходных конструкционных материалов и материалов, бывших в эксплуатации, позволило прогнозировать сроки эксплуатации.

Эксперимент

Работа проводилась с использованием масс-спектрометра с источником на основе матрично- и поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации и времяпролётным масс-анализатором Bruker Daltonics Ultraflex II фирмы Bruker (Германия) оснащённым азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Режим работы лазера: 50 импульсов с частотой 20 Гц. Масс-спектры регистрировали в режиме отрицательных ионов по пикам молекулярных ионов 165 и 210 Д. Образцы представляли собой выпиленные из стенок топливных баков пластины 1x1 см и толщиной 0,5 см.

Для закрепления образца на поверхности мишени для ионизации использовали двусторонний скотч. На поверхность закреплённого образца наносили растворы мета-нитробензойной и динитробензойной кислот в диметилформамиде. Для достижения равномерного распределения использовали два разных метода: аналоги линейного и радиального режима тонкослойной хроматографии [4]. В первом случае образец материала погружали одной своей стороной на 1 мм в элюент дихлорметан в камере для ТСХ. Элюирование проводили 1 час. Во втором случае образец располагали горизонтально и на его центр равномерно и непрерывно подавали тот же элюент с помощью стеклянного капилляра.

Для исследования состава сплава по глубине использовали масс-спектрометр с ионизацией образца в индуктивно-связанной плазме Agilent 7500 ce фирмы Agilent Technologies (США). Анализ проводили с использованием режима «горячей плазмы» («Hot plasma mode»), мощность плазмы 1500 Вт, количество двухзарядных ионов и оксидов при ионизации не превышало 2 и 1,5% соответственно. Для проведения пробоподготовки с поверхности образцов сплавов специальным инструментом снимали слои по 10 мкм (7 слоёв с каждого образца) и растворяли в концентрированной азотной кислоте при нагревании до 150°C в течение 40 минут. Полученный гомогенный раствор разбавляли в 1000 раз и анализировали на основные элементы указанные в ГОСТе данных сплавов.

Обсуждение результатов

Показано, что линейный режим элюирования не позволяет достичь требуемого эффекта проявления структуры поверхности – по данным масс-спектрометрического исследования нитробензойные кислоты распределяются равномерно по поверхности до границы фронта растворителя как это показано на рис. 1 б). В отличие от линейного режима, при радиальном элюировании распределение вещества крайне неравномерно и наблюдаются «хребты» с повышенной концентрацией соединений и островки с полным отсутствием вещества на поверхности (рис. 1а)). На диаграмме видно, что такие островки образовались в результате сорбции на некоторых областях поверхности нитробензойных кислот, которые концентрируются в областях с отличающейся от поверхности сплава составом, что в говорит об изменении свойств сплавов при контакте с компонентами ракетного топлива.

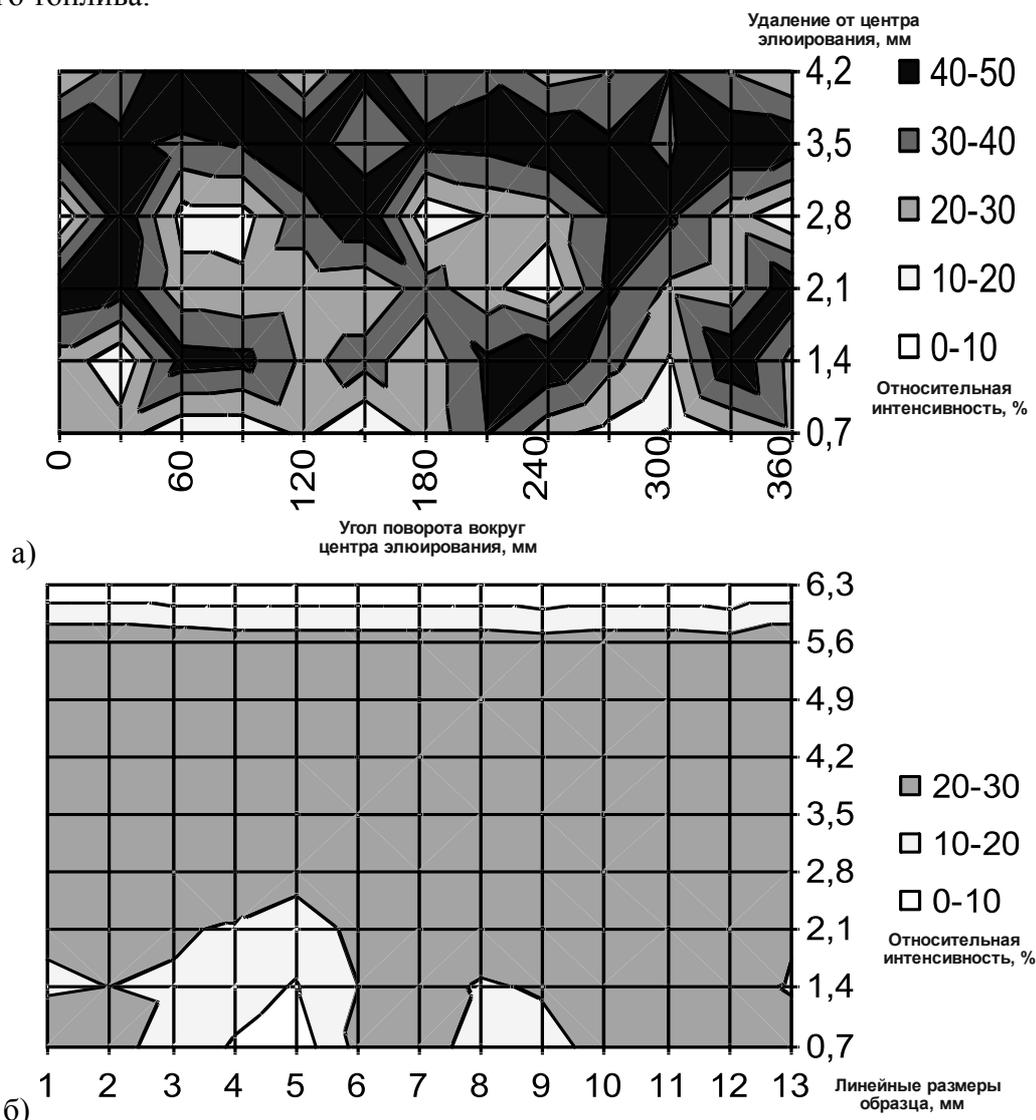


Рис. 1. Диаграмма распределения смеси моно- и динитробензойной кислоты на поверхности сплава Ад-0 бывшего в эксплуатации: а) радиальный режим элюирования вещества, б) линейный режим элюирования вещества

Все эксперименты с неорганическими солями методом масс-спектрометрии с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией трудно поддавались

анализу, что скорее всего связано с невозможностью их элюирования дихлорметаном. В данном случае необходимо подбирать другой элюент.

При работе с галогенидами серебра было обнаружено смещение шкалы масс пропорциональное массе ионных кластеров. Такого эффекта не наблюдалось при работе с другими соединениями так как отношение массы к заряду в масс-спектрах таких соединений не превышало 200 Д в то время как видимое влияние вышеуказанного эффекта наблюдается только в области выше 250 Д. В табл. 1 приведены теоретические и экспериментальные отношения массы к заряду некоторых катионных кластеров. Можно видеть, что различие в теоретических и экспериментальных массах может достигать 15 Д при массах больше 1000 Д. Учитывая, что погрешность в измерении отношения массы к заряду для используемого прибора составляет 0,01% (0,1 Д на массе 1000 Д), ошибка в 15 Д является весьма значительной. Заметим, что данный эффект хорошо воспроизводится и ошибка массы в режиме регистрации положительных ионов наблюдается всегда в большую сторону.

Таблица 1. Сравнение измеренного и теоретического отношения массы к заряду при работе с различными материалами в режиме регистрации положительных ионов.

Теоретическое отношение массы к заряду кластерного катиона, Д	Экспериментальное отношение массы к заряду кластерного катиона при исследовании на сплаве Ад-0, Д	Экспериментальное отношение массы к заряду кластерного катиона при исследовании на сплаве АМг-6, Д
250.9	253.4	254.2
294.9	297.5	298.0
342.9	347.9	349.2
394.9	297.5	398.5
482.8	487.1	488.1
536.9	540.0	541.4
576.9	582.3	586.0
670.7	674.2	675.7
812.7	820.9	824.3
1046.3	1054.4	1060.6

Обратный эффект, но в значительно меньшей степени, наблюдается и в режиме регистрации отрицательных ионов. В отличие от режима регистрации положительных ионов, описываемый эффект здесь заметен только при массе более 500 Д и для самых больших кластеров с массами около 1000 Д абсолютная ошибка составляет 5 Д или 0,5%, что тем не менее гораздо больше точности измерения масс. Данный эффект обусловлен отсутствием заземления образца закреплённого на поверхности мишени, что приводит к образованию на его поверхности остаточного отрицательного электрического заряда, который влияет на начальную скорость движения ионов, что приводит к изменению их скорости в результате увеличения (для отрицательных ионов) или уменьшения (для положительных ионов) передаваемой им кинетической энергии ускоряющего напряжения и, как следствие, к неверному определению отношения массы к заряду при использовании времяпролётного масс-анализатора, откалиброванного в стандартных условиях.

Из вышесказанного следует, что даже при работе в области низких масс возможно проявление данного эффекта приводящего к неверному определению

отношения массы к заряду. Таким образом, при разработке данной методики точное определение величины отношения массы к заряду является одним из критериев успешного исследования состояния поверхности.

Следовательно, для получения адекватных результатов по разрабатываемой методике необходим метод получения точных величин отношения массы к заряду. Данная проблема может быть решена на используемом оборудовании благодаря простой в исполнении калибровке шкалы масс при регистрации масс-спектров калибровочного соединения с исследуемой незаземлённой поверхности. Предположительно при этом ошибка в определении отношения массы к заряду будет скомпенсирована. Обычно подобные приборы калибруются в различных диапазонах масс по различным веществам. Нам же необходима калибровка в узком диапазоне (20-1100 Д). Для такой калибровки мы использовали уже упомянутые галогениды серебра, а именно иодиды, образующие при ионизации группу кластерных ионов с точно известным составом и массой. Проведение калибровки по нескольким ионам позволило ещё более точно определять отношения массы к заряду.

Таблица 2. Сравнение экспериментальных значений отношения массы к заряду калибровочных ионов при использовании стандартной калибровки и калибровки с использованием для ионизации поверхности АМг-6 в режиме регистрации положительных ионов

Калибровочный ион	Теоретическая масса иона, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием обычной мишени, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием поверхности конструкционного материала АМг-6, Д
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]$	342.714	349.215	342.692
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]_2$	576.524	586.031	576.501
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]_3$	812.333	824.334	812.365
$\text{Ag}^+[\text{AgI}]_4$	1046.143	1060.655	1046.212

В табл. 2 приведены четыре калибровочных кластерных иона и их измеренное отношение массы к заряду с использованием стандартной калибровки при ионизации с мишени и при ионизации с поверхности конструкционного материала. Как можно видеть, ошибка измерения действительно компенсируется и максимальная ошибка измерения массы (при более 1000 Д) составляет для сплава АМг-6 0,069 Д, что меньше документальной точности прибора (0,01%).

Таким же образом была проведена калибровка и в режиме отрицательных ионов. Калибровка также позволила достичь удовлетворительной точности в измерении массы. Аналогичные таблице 2 результаты калибровки в режиме отрицательных ионов приведены в табл. 3.

Однако, для полной и надёжной характеристики химии поверхности образца сплава необходимо более детальное исследование. Из литературы известно, что коррозия может происходить не только на поверхности стенок баков, но и в приповерхностных слоях, причём не один метод исследования поверхности не даёт возможность изучения на таком удалении от поверхности, при котором послойным удалением может быть достигнуто дно или проанализирован состав сплава. Согласно некоторым работам, глубина проникновения некоторых корродирующих

примесей может составлять несколько десятков микрометров. В этом случае очаги коррозии могут образовываться под поверхностью и не могут быть зарегистрированы ни методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации, ни рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией. Для такого исследования использовали масс-спектрометр с ионизацией в индуктивно-связанной плазме. Проводили сравнение содержания основных элементов в сплаве с ГОСТ 14838-78 и 21631-76 для Ад-0 и АМг-6 соответственно. Требования ГОСТов приведены в табл. 4.

Таблица 3. Сравнение экспериментальных значений отношения массы к заряду калибровочных ионов при использовании стандартной калибровки и калибровки с использованием для ионизации поверхности АМг-6 в режиме регистрации отрицательных ионов

Калибровочный ион	Теоретическая масса иона, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием обычной мишени, Д	Экспериментальная масса иона при калибровке прибора с использованием поверхности конструкционного материала АМг-6, Д
[AgI]Γ	360.714	360.703	360.709
[AgI] ₂ Γ	596.523	594.455	596.497
[AgI] ₃ Γ	830.333	827.009	830.306
[AgI] ₄ Γ	1066.142	1061.099	1066.069

Таблица 4. ГОСТы по содержанию основных примесей в сплавах Ад-0 и АМг-6

Элемент	ГОСТ 14838-78 (Ад-0) масс %	ГОСТ 21631-76 (АМг-6) масс %
Fe	<0.3	<0.04
Si	<0.3	<0.04
Mn	<0.025	0.5 – 0.8
Ti	<0.1	0.02 – 0.1
Al	99.5	91.1 – 93.6
Cu	<0.02	<0.1
Mg	<0.03	5.8 – 6.8
Zn	<0.07	<0.2

На рис. 2 приведено содержание основных элементов в исследуемых сплавах на различном удалении от поверхности. Как видно из этого рисунка, содержание основных элементов по глубине может меняться довольно значительно, но не выходя за пределы требований ГОСТа. Такое неравномерное распределение говорит о неоднородности сплава не только на поверхности, но и в объёме. Для сплава Ад-0 бывшего в эксплуатации обнаружен значительный разброс содержания элементов по глубине. Стабильные значения содержаний не превышающие при этом требования ГОСТ наблюдаются только в пятом слое и глубже. Данный факт позволяет говорить о неравномерностях в структуре сплава, вызванных изменениями в химии поверхности, которая в данном случае составляет 50 мкм.

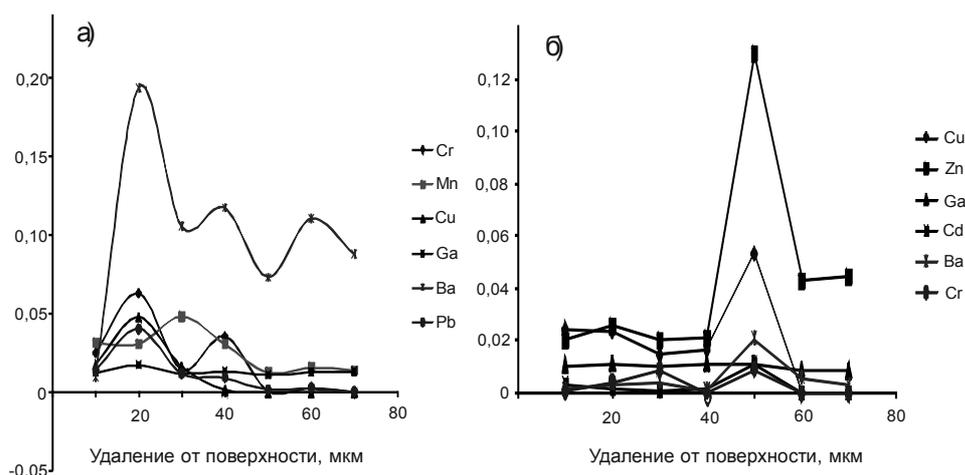


Рис. 2. Содержание некоторых элементов в сплавах Ад-0 (а) и АМг-6 (б) на различной глубине (один слой – 10 мкм) по данным масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС)

Для образца сплава АМг-6 (рисунок 2б) обнаружена совсем другая закономерность распределения. Практически все элементы здесь содержатся в одинаковых постоянных и в пределах требований ГОСТ содержаниях. При этом в пятом слое наблюдается значительное возрастание их содержаний. Такое распределение возможно при образовании на поверхности оксидной плёнки. Данное предположение подтверждается низким содержанием элементов до загрязнённого слоя и более высоким после этого слоя. Данные этого эксперимента позволяют судить о толщине оксидной плёнки, которая в данном случае составляет 50 мкм.

Таким образом, масс-спектрометрический подход к изучению поверхности конструкционных материалов позволяет проводить экспрессное и эффективное исследование не только поверхности конструкционных материалов, но и приповерхностных слоёв.

Заключение

Проведено исследование конструкционных материалов исходные Ад-0 и АМг-6 бывших в эксплуатации. Показано, что на их поверхности образовались области с отличающейся химией поверхности, что объясняется длительным воздействием на сплав компонентов ракетного топлива. Методом масс-спектрометрии с ионизацией в индуктивно связанной плазме исследовано распространение очагов коррозии вглубь материала, что является важной эксплуатационной характеристикой. Обнаружено, что глубина проникновения очагов коррозии внутрь сплава Ад-0 составляет 50 мкм. Сплав АМг-6 в результате эксплуатации приобрёл на своей поверхности оксидную плёнку толщиной 50 мкм, что очевидно не способствовало глубокому проникновению коррозии в сплав.

Список литературы

1. Вудраф Д., Делчар Т. Современные методы исследования поверхности. М.: Мир, 1989. 568 с.

2. Benninghoven A. Developments in secondary ion mass spectroscopy and applications to surface studies // Surf. Sci. 1975. V. 53. № 3. P. 596–625.

3. Griesser H. S., Kingshott P., McArthur S.L., McLean K.M., Kinsel G.R., Timmons R.B. Surface-MALDI mass spectrometry in biomaterials research // Biomaterials. 2004. V. 25. № 20. P. 4861–4875.

4. Пыцкий И.С., Буряк А.К. Хроматография и масс-спектрометрия продуктов взаимодействия конструкционных материалов и несимметричного диметилгидразина // Тезисы докл. Всероссийской конференции «Хроматография – народному хозяйству». Дзержинск. 2010. С. 116.

Буряк Алексей Константинович – зав. лаб., д.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва, тел. (495) 330-19-29

Пыцкий Иван Сергеевич – аспирант, м.н.с., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Коломиец Людмила Николаевна – в.н.с., к.х.н., Институт физической химии и электрохимии имени Фрумкина, Москва

Buryak Aleksey K. – Chief of laboratory, Dr. Sc. Chem., The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow

Pyckij Ivan S. – post-graduate student, The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow, e-mail: chrom-ms@mail.ru

Kolomiets Ludmila N – The Frumkin's Institute Of Physical Chemistry And Electrochemistry, Moscow

УДК 541.135.5

Влияние морфологии поверхности анионообменной мембраны МА-41 на механизм переноса ионов в условиях постоянства толщины диффузионного слоя

Бугаков В.В., Заболоцкий В.И., Шарафан М.В.

Кубанский государственный университет, Краснодар

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

Методом вращающегося мембранного диска получены вольтамперные характеристики гетерогенной анионообменной мембраны МА-41 при различных скоростях вращения. Показано, что экспериментальные предельные токи значительно ниже, рассчитанных по теории Левича для анионообменных мембран с гомогенной поверхностью. Предложена модель, описывающая процесс формирования предельного состояния, с учётом наличия на поверхности мембраны активных проводящих участков и инертных областей. Установлено, что вклад электроконвективного переноса электролита через мембрану, приводящий к возрастанию величины предельного тока, невелик, а механизм снижения массопереноса, связанный с микрогетерогенностью поверхности мембраны, является доминирующим.

Ключевые слова: морфология поверхности, предельный ток, анионообменная мембрана, вращающийся мембранный диск, перенос ионов

Using the rotating membrane disk method current-voltage characteristic of heterogeneous anionexchange membrane MA-41 were measured under different rotating velocities. It was shown that experimental limiting currents are much lower than calculated by the Levich's theory for anionexchange membranes with homogeneous surface. The model describing the limiting state formation mechanism, considering presence of active conductive sites and inert regions at the membrane surface, was proposed.