



УДК 54.07:544.7

## Масс-спектрометрическая визуализация для исследования поверхности стали

© 2019 Кузнецова Е.С., Пыцкий И.С., Буряк А.К.

*Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение Науки Институт физической химии  
и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва*

Поступила в редакцию 5.11.2019 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2019.19/2230

Визуализация масс-спектрометрическими методами исследования поверхности широко используется для построения карт распределения различных соединений. В настоящей работе данный инструмент впервые применён для исследования морфологии и состояния различных промышленных сталей. Ранее метод применялся только для визуализации с тонких поверхностей. Авторами показана принципиальная возможность оценки состояния поверхности стали и скорости протекания на ней коррозионных процессов. Показано, что при образовании продуктов коррозии последние легко и на низком уровне обнаруживаются в виде кластерных ионов, что позволяет легко определять начинающуюся коррозию. Визуализация наглядно показывает степень локализации и распространения коррозии, которая на сталях проходит сразу почти по всей поверхности. Также на поверхности стали обнаружены следы адсорбции хлора, который является потенциальным активатором коррозии и показана его локализация. Также возможно обнаружить продукты коррозии и адсорбированные на поверхности соединения, построить диаграмму распределения по широкой области поверхности любого обнаруженного соединения, провести локализацию исследуемой области для изучения её в сочетании с классическими методами исследования поверхности, проводить общий контроль состояния поверхности сплава во времени при его эксплуатации. Метод является уникальным, не имеет аналогов в мире и может быть распространён на любые другие поверхности и материалы.

**Ключевые слова:** масс-спектрометрия, визуализация, сплавы, лазерная десорбция, морфология поверхности.

## Mass-spectrometric imaging for steel surfaces research

© 2019 Kuznetsova E.S., Pytskii I.S., Buryak A.K.

*Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAS (IPCE RAS), Moscow*

Visualization of mass spectrometric methods for surface research is widely used for mapping various compounds. In the present work, this tool was first used to study the morphology and condition of various industrial steels. This is one of the most popular surface research methods, along with X-ray methods, is laser surface desorption with mass spectrometric detection of the resulting ions. Previously, the method was used only for visualization with thin surfaces. The method is also indispensable in the study of thin films and tissue sections of animals and plants. In such works, a method of presenting data is often used called visualization of compounds on the surface. The fundamental possibility of assessing the state of the surface and the rate of flow on neutral corrosion processes. It is shown that during the formation of corrosion products, the latter are easily and at a low level detected in the form of cluster signals, which make it easy to determine the onset of corrosion. Visualization clearly shows the degree of localization and spread of corrosion. Also, traces of chlorine adsorption, which is a potential activator of corrosion and ensures its localization, were found on the surface of the steel. In addition, corrosion products and compounds adsorbed on the surface can be detected, as well as the localization of the studied areas for study using classical methods of surface research. The method is unique, has no analogues in the world. The authors carried out a number of innovative studies in the field of

surface monitoring of various alloys operating in various conditions. This paper presents the most representative results of this large study and discusses the areas of their possible application.

**Keywords:** mass spectrometry, imaging, alloys, laser desorption, surface morphology.

## Введение

Одним из наиболее популярных методов исследования поверхности наряду с рентгеновскими методами является лазерная поверхностная десорбция с масс-спектрометрическим детектированием образующихся ионов [1-2]. Метод также незаменим при исследовании тонких плёнок и срезов тканей животных и растений [3-4]. В таких работах часто применяется способ представления данных называемый визуализацией соединений на поверхности. Способ заключается в сканировании поверхности по заданному соединению и построение диаграммы распределения этого соединения. Применение такого способа позволяет выявлять болезни тканей, погрешности в синтезе промышленных плёнок и незаменим при исследовании локализации опасных соединений в организме животных и человека. Авторами проведён ряд инновационных исследований в области мониторинга поверхностей различных сплавов эксплуатировавшихся в различных условиях [5-6]. В настоящей работе приведены наиболее представительные результаты этого большого исследования и обсуждены области их возможного применения.

## Эксперимент

Работы по масс-спектрометрическому исследованию поверхностей сплавов проводились на масс-спектрометре с поверхностно-активированной лазерной десорбцией/ионизацией Bruker Ultraflex II оснащённым азотным лазером с рабочей длиной волны 337 нм. Ионизация с исследуемой поверхности проводилась с частотой импульсов от 5 до 20 Гц и количеством от 1 до 200. Энергия варьировалась от 0 до 10 мкДж/импульс. К каждому типу образца режим подбирался индивидуально экспериментальным путём. После выбора режима проводилось исследование поверхности путём регистрации масс-спектров ионизации в каждой точке с шагом от 50 до 100 мкм. Площадь исследуемой поверхности также варьировалась от 1 мм<sup>2</sup> до 1 см<sup>2</sup>. В результате были получены наборы масс-спектров ионизации в каждой исследуемой точке сплава. С использованием разработанного в лаборатории программного обеспечения результаты были переведены в графическую форму. Построены диаграммы распределения находящихся на поверхности соединений. Диаграммы позволяют делать наиболее полные и глубокие выводы о состоянии исследуемой поверхности и прогнозировать возможность их дальнейшей промышленной эксплуатации.

## Обсуждение результатов

Наиболее значимые результаты были получены при исследовании различных марок сталей, исследовавшихся на процессы коррозии в атмосфере. На рисунке 1 приведён масс-спектр зарегистрированный с поверхности железа, подвергавшийся атмосферной коррозии в течение 3 месяцев. Видно, что наиболее крупные пики принадлежат Кластерным ионам оксида железа в степени окисления +2. Этот факт достоверно подтверждает наличие коррозии в исследованной точке однако мало информативен для оценки общего состояния поверхности. В связи с этим проведён мониторинг следов коррозии по поверхности образца размером 1X1 см по кластерному иону (FeO)<sub>3</sub>H<sup>+</sup>. Результаты приведены на рисунке 2.

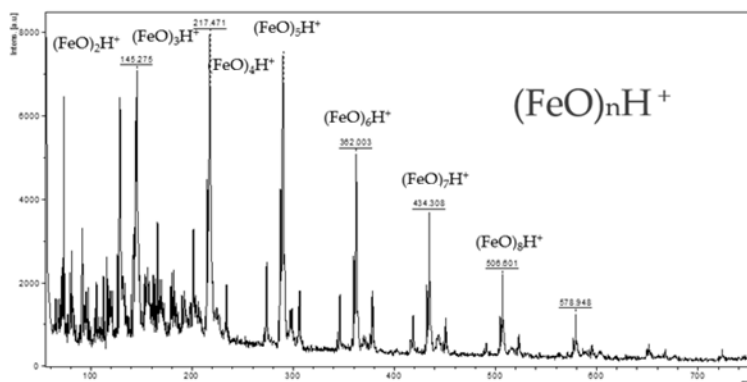


Рис. 1. Масс-спектр ПАЛДИ положительных ионов зарегистрированный с поверхности нержавеющей стали, подвергнутой атмосферной коррозии.

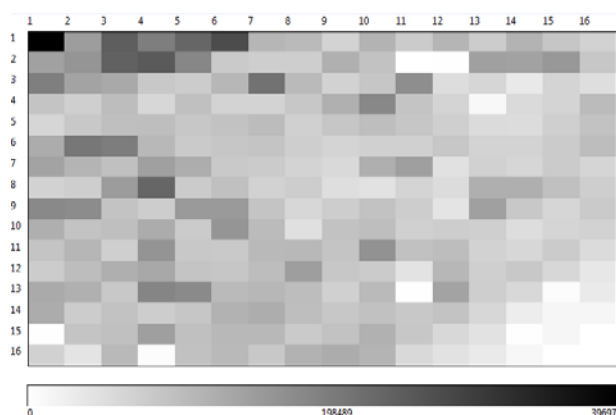


Рис. 2. Визуальное отображение распределения иона  $(\text{FeO})_3\text{H}^+$  по поверхности нержавеющей стали и шкала интегральной интенсивности данного иона, 20x16 точек с шагом 500 мкм.

Видно, что коррозия проходит более или менее равномерно по всей поверхности образца при этом активный рост коррозии происходит на левом верхнем углу, что по-видимому связано с повреждением края при обработке, так как на других трёх краях интенсивность коррозии равномерная или пониженная. Очевидно, что в данном случае метод крайне нагляден и позволяет быстро и масштабно оценить общее повреждение поверхности и относительную опасность при дальнейшей эксплуатации в условиях атмосферы.

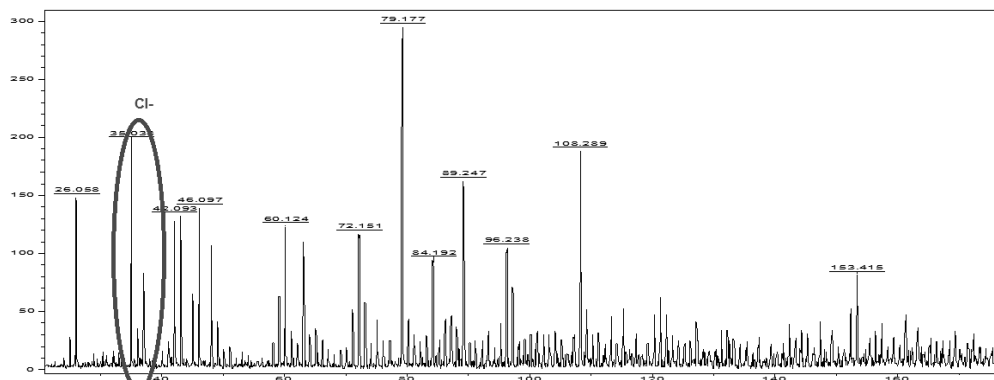


Рис. 3. Масс-спектр ПАЛДИ отрицательных ионов зарегистрированный с поверхности нержавеющей стали, подвергнутой атмосферной коррозии.

Важные результаты также получены при исследовании того же сплава в режиме отрицательных ионов. На рисунке 3 видно, что в масс-спектре присутствует ион Cl<sup>-</sup>, что, скорее всего, связано с адсорбцией хлора из атмосферы на поверхности или взаимодействием поверхности с хлорсодержащими соединениями.

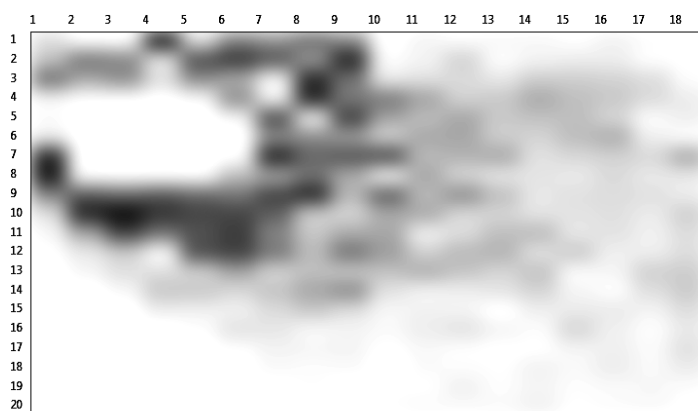


Рис. 4. Визуальное отображение распределения по поверхности нержавеющей стали иона Cl<sup>-</sup> и цветовая шкала интегральной интенсивности данного иона, 20x16 точек с шагом 500 мкм.

Из рисунка 4 видно, что ионы хлора концентрируются вокруг определенного участка поверхности в виде кольца. При этом вокруг этого кольца содержание хлора пониженное. Данный факт явно говорит о неоднородности исследуемой поверхности, что, скорее всего, связано с активными коррозионными процессами.

Отдельно стоит отметить локальность используемого метода. Пятно лазера, под которым происходит ионизация составляет всего 50 мкм и в тоже время при построении диаграммы широкого участка появляется возможность оценить состояние всей поверхности.

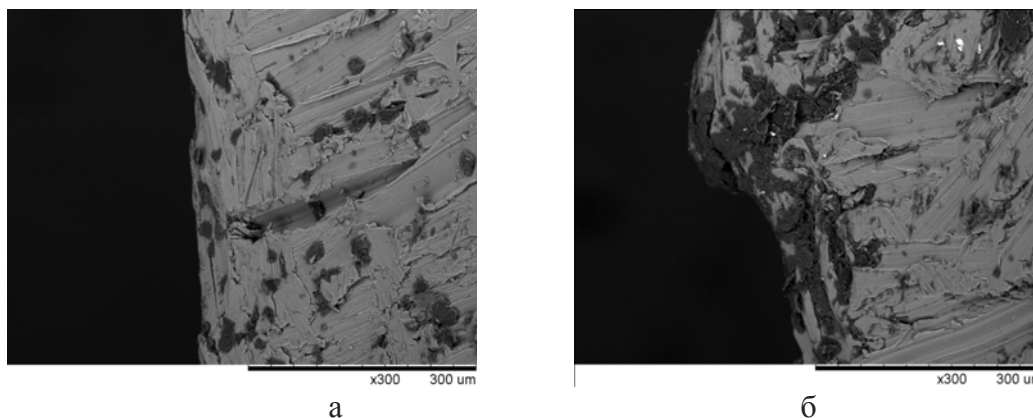


Рис 5. Микроэлектронная фотография среза стали в области равномерного распределение ионов хлора (а) и в области повышенного содержания хлора (б).

Адекватность работы данной методики на сталях проверена с использованием электронной микроскопии. Был сделан срез со сплава в областях с низкой и равномерной концентрацией хлора (рис. 5а) и в области высокой концентрации хлора (рис. 5б). Из рисунка 5 видно, что в первом случае поверхность выглядит менее поврежденной. Во втором случае заметны явные следы протекавшей коррозии. Отсюда можно сделать вывод, что предлагаемый способ обработки данных позволяет обнаружить места локализации коррозии и исследовать их уже с помощью классических ме-

тодов и в тоже время возможно определение общего состояния исследуемой поверхности.

### Заключение

В работе показано применение уже известного метода масс-спектрометрической визуализации для инновационного исследования поверхностей промышленных образцов стали. Метод является экспрессным и позволяет: обнаружить продукты коррозии и адсорбированные на поверхности соединения; построить диаграмму распределения по широкой области поверхности любого обнаруженного соединения; провести локализацию исследуемой области для изучения её в сочетании с классическими методами исследования поверхности; проводить общий контроль состояния поверхности сплава во времени при его эксплуатации. Следует отметить, что данный метод является уникальным, не имеет аналогов в мире и может быть распространён на любые другие поверхности и материалы.

*Работа выполнена при поддержке Министерства Образования и науки Российской Федерации согласно задачам государственной Программы*

### Список литературы/References

1. Zhang Z., Ratnayaka S.N., Wirth M.J., *Journal of Chromatography A*, 2011, Vol. 1218, No 40, pp. 7196-7202.
2. Robinson K.N., Steven R.T., Race A.M., Bunch J., *Journal of The American Society for Mass Spectrometry*, 2019, Vol. 59, No 1, pp. 1-10.
3. Ryan D.J., Spraggins J.M., Caprioli R.M., *Current opinion in chemical biology*, 2019, Vol. 48, No 3, pp. 64-72.
4. Patterson N.H., Tuck M., Van de Plas R., Caprioli R.M., *Analytical chemistry*, 2018, Vol. 90, No 21, pp. 12395-12403.
5. Pytskii I. S., Petukhova G.A., Kuznetsova E.S., Buryak, A.K., *Surface innovations*, 2017, Vol. 5, No 3, pp. 179-187.
6. Pytskii I.S., Buryak A.K., *Protection of metals and physical chemistry of surfaces*, 2014, Vol. 50, No 1, pp. 121-125.

**Кузнецова Елена Сергеевна** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории синтеза и исследования сорбентов, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Пыцкий Иван Сергеевич** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Буряк Алексей Константинович** – проф., д.х.н., заведующий лабораторией физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии, Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН, Москва

**Kuznetsova Elena S.** – PhD (chemistry), laboratory of synthesis and investigation of sorbents, Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow

**Pytskii Ivan S.** – PhD (chemistry), laboratory of physical-chemical basics of chromatography and chromato-mass-spectrometry, Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow. E-mail: [ivanpic4586@gmail.com](mailto:ivanpic4586@gmail.com)

**Buryak Alexey K.** – prof., grand PhD (chemistry), laboratory of physical-chemical basics of chromatography and chromato-mass-spectrometry Institute of Physical chemistry and electrochemistry, Moscow