

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЛАЗМЫ С ПОВЕРХНОСТЯМИ

УДК 533.924

### ОСОБЕННОСТИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗА В ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ВОЗДУШНОЙ ПЛАЗМЕ

© 2023 г. В. Н. Бабичев<sup>а</sup>, Д. В. Высоцкий<sup>а</sup>, К. Э. Галеева<sup>а</sup>, А. Н. Кириченко<sup>а</sup>, А. А. Некрасов<sup>а</sup>,  
А. В. Угодчикова<sup>а</sup>, Н. И. Трушкин<sup>а,\*</sup>, А. В. Филиппов<sup>а</sup>, Ю. В. Черепанова<sup>а</sup>, В. Е. Черковец<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ГНЦ РФ “Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований”, Москва, Россия

\*e-mail: trushkin@triniti.ru

Поступила в редакцию 26.07.2023 г.

После доработки 19.09.2023 г.

Принята к публикации 20.09.2023 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований влияния шероховатости поверхности образцов железа на скорость их коррозии в низкотемпературной плазме влажного воздуха атмосферного давления, генерируемой пучком быстрых электронов. Установлено, что процесс плазмохимической коррозии железа, инициированный воздействием плазмы влажного воздуха, имеет две характерные временные стадии: плазменную и постплазменную, которые существенно различаются по длительности, скорости коррозии и конечным продуктам. Показано, что величина шероховатости поверхности не оказывает заметного влияния на скорость коррозии на плазменной стадии, в то время как на постплазменной стадии скорость коррозии заметно увеличивается с ростом величины шероховатости.

*Ключевые слова:* электронно-пучковая плазма, влажный воздух, радиация, коррозия, железо

**DOI:** 10.31857/S0367292123601005, **EDN:** HBCVSG

#### 1. ВВЕДЕНИЕ

Коррозия металлов, индуцированная радиоактивным облучением, является одним из видов деградации материалов под действием радиации, при котором металл переходит в окисленное (ионное) состояние [1, 2]. В отличие от других видов радиационной деградации материалов, в механизме которых определяющим процессом является воздействие радиоактивного излучения непосредственно на материал и приводящее к нарушению и изменению его кристаллической структуры, при радиационной коррозии главным эффектом радиоактивного излучения является создание агрессивной коррозионной среды (химически активной неравновесной низкотемпературной плазмы), которая контактирует и взаимодействует с поверхностью металла. Воздействие радиации непосредственно на материал, которое имеет важное значение для процесса коррозии, в данном случае, по-видимому, ограничивается его нагревом. В настоящее время радиационная плазмохимическая коррозия металлов является весьма слабоизученным явлением и его физико-химический механизм, включающий в себя как объемные процессы генерации низкотемпературной плазмы, так и гетерогенные процессы ее взаимодействия с поверхностью металла, сопровождающиеся межфазным переносом электронов и

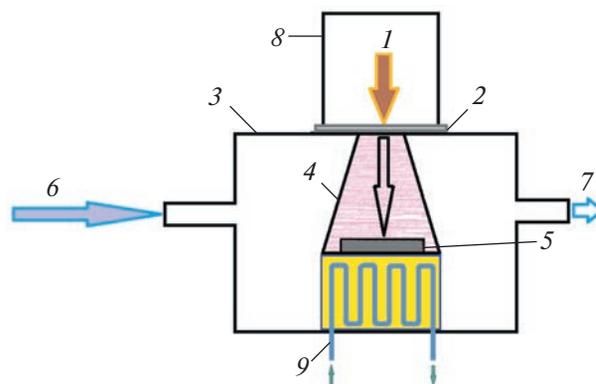
ионов, находится в стадии формирования. Некоторые из отличительных закономерностей, характеризующих радиационную плазмохимическую коррозию железа, инициируемую пучком быстрых электронов как имитатором радиоактивного  $\beta$ -излучения, были установлены и описаны в работе [3]. Основываясь на полученных экспериментальных данных, в [3] было выдвинуто предположение о том, что важную роль в механизме радиационной плазмохимической коррозии могут играть кластерные гидратированные ионы обоих знаков, которые обильно образуются в плазме влажного воздуха при атмосферном давлении. Численное моделирование ионного состава плазмы и процесса плазмохимической коррозии железа подтвердило на качественном уровне это предположение, однако удовлетворительного количественного соответствия между экспериментальными данными по скорости коррозии металла и результатами численного моделирования получено не было. Эта ситуация свидетельствует о том, что изучаемый вид коррозии является сложным многопараметрическим явлением, в механизм которого могут вносить вклад различные факторы. Одним из таких факторов является состояние поверхности корродирующего металла. Следует отметить, что термин “состояние поверхности” включает в себя большое количество

самых разнообразных физических, химических, геометрических и других характеристик поверхности, которые отражают то или иное ее свойство.

Основной задачей настоящей работы является выяснение влияния шероховатости поверхности корродирующего металла (железа) на скорость его коррозии в электронно-пучковой плазме влажного воздуха, возбуждаемой стационарным пучком быстрых электронов как имитатором высокоэнергетического ионизирующего  $\beta$ -излучения продуктов распада радиоактивных элементов отработавшего ядерного топлива. В статье представлены результаты экспериментальных исследований скорости радиационной плазмохимической коррозии образцов железа, шероховатость поверхности которых варьировалась более чем в 40 раз, в зависимости от величины относительной влажности воздуха, облучаемого пучком быстрых электронов с энергией 115 кэВ. Шероховатость поверхности является одним из факторов, характеризующих текстуру поверхности и влияющих на свободную энергию электрохимической реакции, которая, в свою очередь, может оказывать значительное влияние на скорость коррозии металлов из-за изменения электрохимической кинетики на межфазной границе раздела металла и окружающей среды. Согласно литературным данным [4–6], именно этот параметр поверхности может оказывать наиболее существенное влияние на скорость химической и электрохимической коррозии металлов в отсутствие радиации. Однако выполненные разными авторами исследования скорости коррозии различных металлов показывают неоднозначную ее зависимость от величины шероховатости поверхности. Так, в работах [7, 8] показано, что скорость электрохимической коррозии углеродистой стали и меди в водных растворах NaCl и CaCl<sub>2</sub> увеличивается с ростом шероховатости поверхности, в то время как в [9] в близких экспериментальных условиях получены противоположные результаты. Взаимосвязь между состоянием поверхности и коррозионными свойствами представляет интерес при изучении механизма коррозии, а также при разработке новых, наиболее эффективных и экономически выгодных способов обработки поверхности с целью придания ей требуемых антикоррозионных свойств.

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема экспериментальной установки, на которой были выполнены исследования по определению влияния шероховатости поверхности образцов железа на скорость их коррозии в плазме влажного воздуха, формируемой стационарным пучком быстрых электронов, представлена на рис. 1. Ее подробное описание приведено в [3].



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования коррозии железа в электронно-пучковой плазме: 1 – пучок электронов с энергией 115 кэВ, 2 – выходное окно ускорителя электронов, в качестве которого выступала фольга из алюминия толщиной 14 мкм, 3 – рабочая камера, 4 – плазма, создаваемая пучком быстрых электронов во влажном воздухе, 5 – образец из железа, 6 – напуск влажного воздуха, 7 – откачка, 8 – вакуумированная камера ускорителя электронов, 9 – водяное охлаждение образца.

Здесь мы кратко напомним ее основные параметры. Стационарный пучок быстрых электронов  $I$  с начальной энергией 115 кэВ и поперечным сечением  $S = 2 \text{ см}^2$  вводился через тонкую фольгу 2 в плазмохимический реактор 3 (ПХР), заполненный рабочим плазмообразующим газом (влажным воздухом) при атмосферном давлении. Плазмохимический реактор, в который помещался исследуемый образец железа 5, был изготовлен из оптического стекла, имел форму прямого цилиндра длиной 70 мм и внутренним диаметром, равным 175 мм. Система газоподготовки позволяла варьировать относительную влажность воздуха (RH) в плазмохимическом реакторе в диапазоне  $RH = 0.05\text{--}96\%$  при температуре газа  $T = 295 \text{ К}$ .

Для поддержания заданного уровня влажности в ПХР в течение всего времени обработки  $t = 20 \text{ мин}$  все эксперименты проводились при слабой прокачке воздуха с объемным расходом  $Q = 100 \text{ см}^3/\text{с}$ .

В качестве исследуемых металлических образцов, как и в [3], использовались пластинки технически чистого АРМКО железа с поперечными размерами  $70 \times 70 \text{ мм}^2$  и толщиной 0.5 мм, которые размещались в плазмохимическом реакторе на массивном термостате, поддерживающим температуру образцов в течение эксперимента на уровне  $(300 \pm 3) \text{ К}$ . В соответствии с паспортом содержание Fe в АРМКО железе составляет не менее 99.9% (по массе), оно проходит специальную термическую обработку в защитной среде, в результате которой в материале снижается коли-

чество дефектов в кристаллической решетке, уменьшается внутреннее напряжение, а также укрупняется зерно и уменьшается суммарная удельная поверхность зерен. Этот тип железа является популярным объектом при проведении модельных исследований коррозии металлов в различных условиях [1–3] ввиду его повышенной коррозионной стойкости и широкого использования в качестве базового компонента при производстве различных конструкционных сталей.

При проведении эксперимента исследуемые образцы подвергаются одновременному комбинированному плазмохимическому воздействию и бомбардировке быстрыми электронами пучка. Для определения вклада каждого из указанных факторов в изучаемое явление коррозии ряд экспериментов был проведен с экранировкой части исследуемого образца пластиной из свинца. Свинцовая пластина толщиной 5 мм закрывала половину образца и располагалась либо вплотную к нему, либо находилась на расстоянии 10 мм от его поверхности. В первом случае закрытая половина образца экранировалась как от воздействия плазмы, так и от бомбардировки быстрыми электронами. Во втором случае слаборасходящийся электронный пучок не попадал в большую часть экранированной области, в то время как нарабатываемая им воздушная плазма за счет внешней прокачки и диффузии свободно затекала в эту область и взаимодействовала с поверхностью.

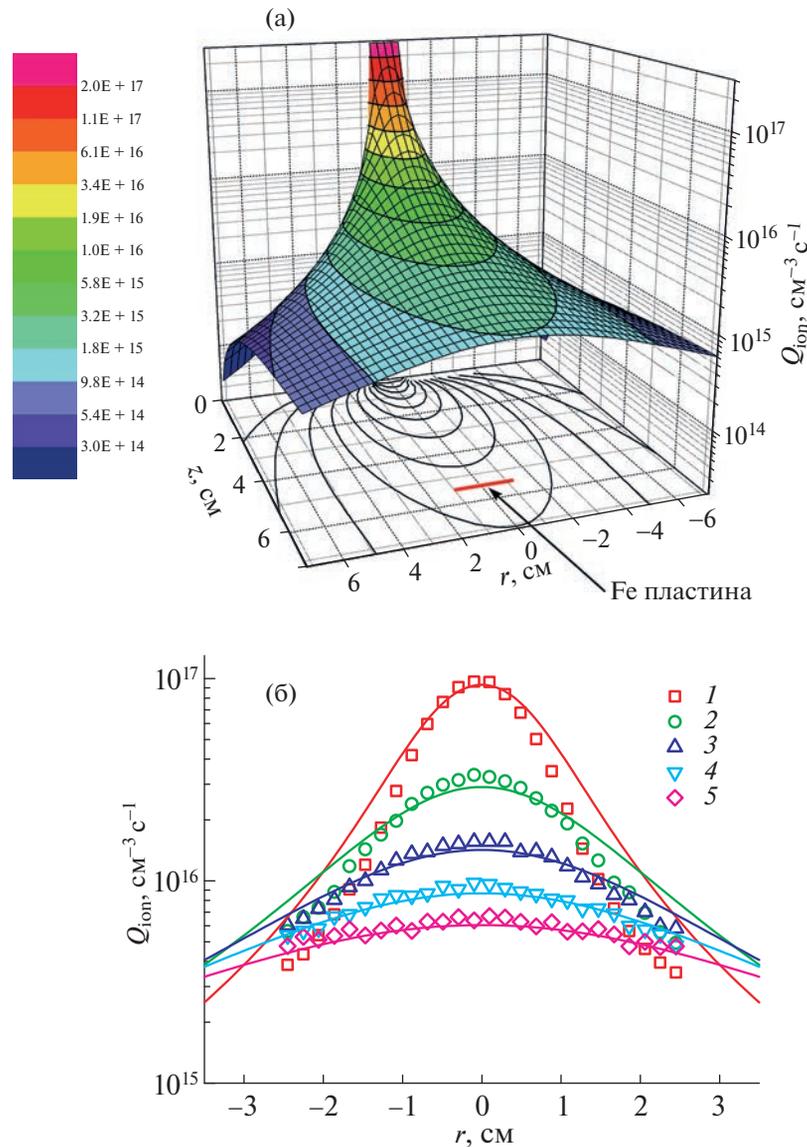
Существенные отличия от работы [3] в методике проведения эксперимента касаются только способов подготовки обрабатываемых образцов железа и некоторых использованных методов диагностики поверхности. Согласно ГОСТ № 2789-73 “Шероховатость поверхности” [10], морфология поверхности характеризуется несколькими параметрами, при этом наиболее универсальным и предпочтительным по рекомендации [10] является параметр  $R_a$  – среднее арифметическое отклонение профиля поверхности от средней линии. В соответствие с [10], весь диапазон чистоты обработки поверхности делится на 14 классов, для которых параметр  $R_a$  варьируется в пределах  $R_a = 80–0.01$  мкм. При проведении настоящих исследований были использованы образцы железа с 4 классами механической обработки поверхности, которым соответствовали 4 различных значения параметра  $R_a = 4.3$  мкм (4 класс), 0.4 мкм (8 класс), 0.15 мкм (9 класс) и 0.10 мкм (10 класс). Измерение шероховатости образцов железа выполнялись бесконтактным методом с помощью конфокального микроскопа марки Olympus LEXT OLS 5000 сразу после их механической обработки, а также после обработки радиационной плазмой. Перед установкой в плазмохимический реактор все образцы промывались ацетоном и изопропиловым спиртом.

Влияние величины шероховатости на скорость коррозии железа в плазме влажного воздуха экспериментально исследовалось с использованием гравиметрического метода по изменению (увеличению) массы корродирующего образца при различной величине относительной влажности плазмообразующего газа и разной скорости ионизации газа пучком быстрых электронов. Для повышения достоверности полученных результатов каждый эксперимент при постоянных условиях повторялся 3 раза. После плазменной обработки и взвешивания образцы железа хранились либо в комнате при контролируемой постоянной температуре и влажности, либо помещались в специальные камеры с регулируемой газовой атмосферой, влажностью и уровнем освещения. Во всех случаях наряду с образцами, обработанными в плазме, в комнате и в камерах находились контрольные (необработанные в плазме) аналогичные образцы. В течение всего срока хранения (около 10 дней) все образцы периодически взвешивались. Для идентификации и качественного анализа состава продуктов коррозии использовался метод Рамановской спектроскопии (спектроскопии комбинационного рассеяния света). Этот метод в последнее время широко используется при проведении исследований процессов коррозии [11, 12].

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлена пространственная картина распределения интенсивности ионизации воздуха в плазмохимическом реакторе вдоль направления распространения пучка быстрых электронов, полученная численным моделированием процессов распространения быстрых электронов в газе. Расчет выполнен по модели, которая подробно описана в [3] (см. также [13, 14]), с учетом конкретных параметров данного эксперимента. Тестирование результатов численного моделирования проводилось путем сравнения модельных распределений плотности тока пучка электронов в поперечных сечениях с экспериментальными данными. Видно, что при фиксированной величине полного тока пучка электронов в пространстве ПХР реализуется широкий диапазон интенсивности ионизации газа. Однако в случае, когда при проведении исследований требуется варьировать скорость ионизации газа в небольших пределах (~10 раз), в эксперименте удобнее изменять скорость ионизации газа путем варьирования величины полного тока пучка, используя ее линейную связь со скоростью ионизации [3, 13–15]. Именно такой способ был использован в настоящих исследованиях.

На рис. 3 приведены фотографии поверхности двух образцов железа, обработанных в электрон-

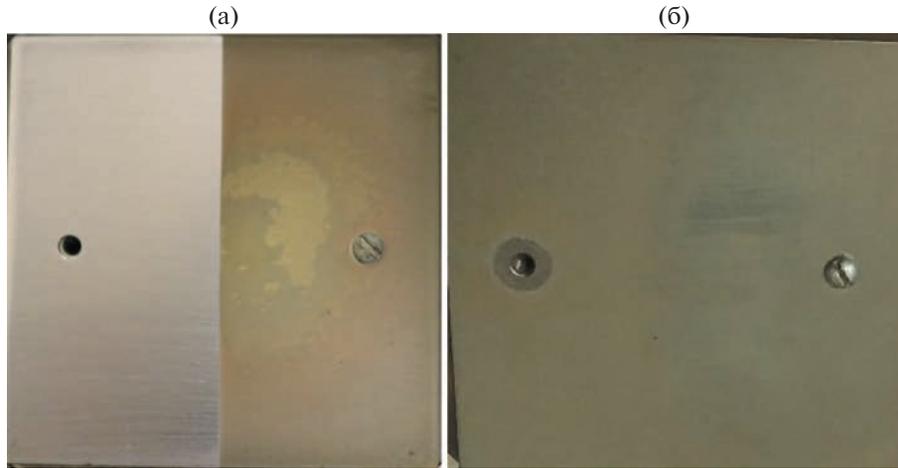


**Рис. 2.** Пространственное распределение (а) скорости ионизации воздуха пучком быстрых электронов в плазмохимическом реакторе и распределение скорости ионизации газа в поперечном сечении на разных расстояниях от входа пучка в ПХР (б): 1 –  $z = 1$  см, 2 – 2 см, 3 – 3 см, 4 – 4 см и 5 – 5 см. Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ.

но-пучковой воздушной плазме с использованием экранирующей свинцовой пластины. Основная цель данного эксперимента состояла в установлении вклада непосредственной бомбардировки пучком быстрых электронов обрабатываемого образца в механизм радиационной коррозии железа. На рис. 3а свинцовая пластина вплотную лежала на левой половине поверхности образца железа и защищала эту половину как от бомбардировки быстрыми электронами пучка, так и от воздействия плазмы, в то время как на рис. 3б экранирующая пластина находилась на расстоянии 10 мм от поверхности образца и защищала левую половину образца только от бомбар-

дировки быстрыми электронами, а рассеянные электроны пучка создавали в этой области плазму, а также генерируемая воздушная плазма внешним потоком газа и за счет диффузии затекала под свинцовую пластину, контактировала со всей поверхностью образца, инициируя ее коррозию.

Из представленных рисунков наглядно видно, что при одновременном отсутствии электронно-пучковой плазмы и бомбардировки быстрыми электронами поверхности исследуемого образца коррозия поверхности не происходит (рис. 3а), в то время как при наличии электронно-пучковой



**Рис. 3.** Внешняя картина коррозии двух образцов железа, обработанных в электронно-пучковой плазме с использованием свинцовой пластины, экранирующей левую половину каждого образца: экранирующая свинцовая пластина находилась на поверхности образца (а), экранирующая свинцовая пластина находилась на расстоянии 10 мм от поверхности образца (б). Относительная влажность воздуха  $RH = 80\%$  (а),  $RH = 25\%$  (б). Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин.

плазмы отсутствие электронной бомбардировки поверхности образца не оказывает заметного влияния на процесс коррозии железа (рис. 3б). Полученные результаты показывают, что механизм коррозии железа в электронно-пучковой плазме имеет плазмохимическую природу, в котором непосредственная бомбардировка быстрыми электронами исследуемого образца не является существенным фактором. Эти выводы соответствуют современным представлениям о действии ядерных излучений на структуру вещества [16].

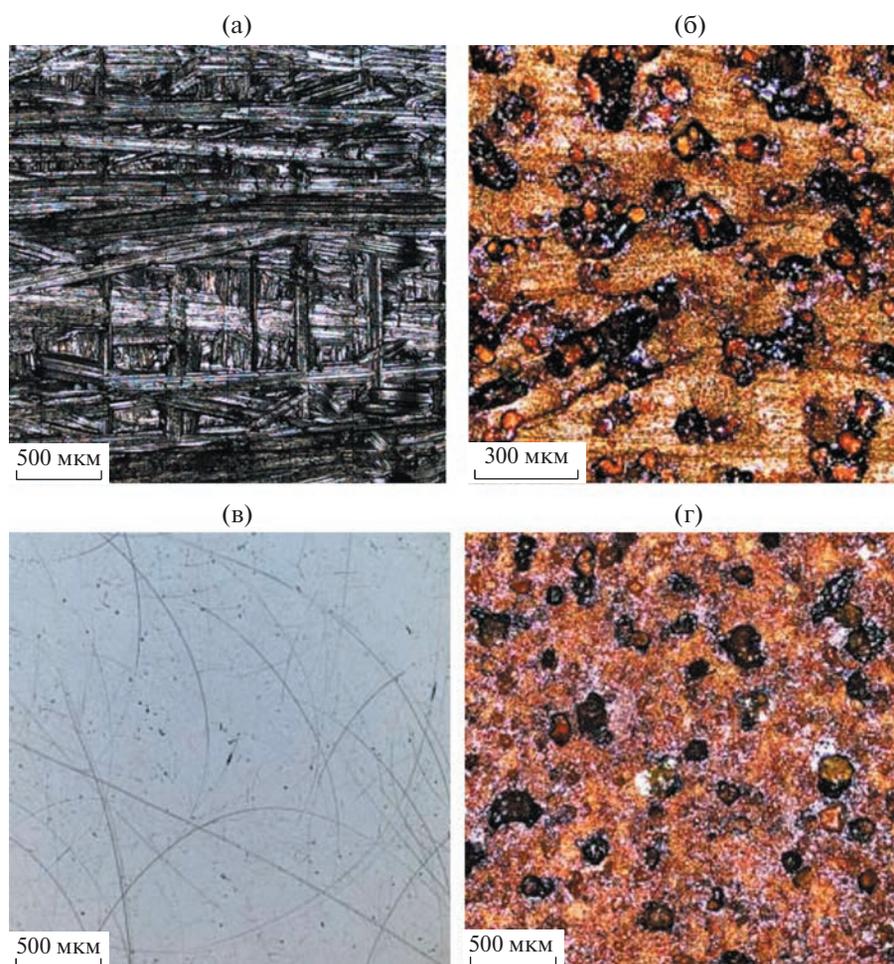
При прохождении заряженных частиц через вещество основную роль в механизмах потери их энергии играют электромагнитные взаимодействия, при этом основные потери энергии легких заряженных частиц (электронов) происходят за счет ионизации и возбуждения атомных электронов вещества. В случае прохождения быстрых электронов через металл, в котором изначально имеется большое количество свободных электронов (электронов проводимости), генерация дополнительных электронов не оказывает заметного влияния на свойства металла, в том числе на его коррозионную стойкость. Отметим, однако, что в конечном итоге энергия, затраченная на ионизацию и возбуждение электронов вещества, переходит в тепло и приводит к нагреву вещества, что может повлиять на скорость его коррозии при недостаточном охлаждении. При упругих столкновениях электронов с ядрами атомов вещества атомы могут выбиваться из своих положений в кристаллической решетке в другие узлы или в междоузлия. В этом случае возникают изменения структуры вещества, которые называются радиационными повреждениями (дефектами). Возни-

кающие дефекты решетки могут оказывать значительное влияние на различные физико-химические свойства вещества, в том числе и на его коррозионную стойкость. Для того, чтобы в упругом соударении выбить атом из узла кристаллической решетки, ему необходимо передать энергию выше некоторой пороговой величины  $E_t$ , равной разности энергии связи в исходном положении и в междоузлии. Экспериментально установлено, что для железа эта пороговая величина равна  $E_t = 24$  эВ. Максимальная энергия  $E_m$ , которую налетающий электрон с энергией  $E$  и массой  $m$  может передать атому массы  $M$  в нерелятивистском случае равна

$$E_m = 4E \frac{mM}{(m+M)^2}.$$

Для того, чтобы передаваемая электроном атому железа энергия  $E_m$  превысила пороговую  $E_t = 24$  эВ, энергия налетающего электрона  $E$  должна быть больше  $E \geq 600$  кэВ. В настоящих экспериментах использовался пучок электронов с энергией  $E = 115$  кэВ, поэтому дефекты кристаллической решетки металла при бомбардировке такими электронами не возникают. В этом случае роль быстрых электронов в механизме коррозии железа заключается в генерации химически активной неравновесной низкотемпературной плазмы.

На рис. 4а, в для примера, приведены фотографии поверхности двух исходных образцов железа с сильно различающимися параметрами шероховатости  $R_a = 4.3$  мкм и 0.10 мкм, полученные с помощью конфокального микроскопа Olympus. Здесь же, на рис. 4б, г представлены фотографии



**Рис. 4.** Фотографии (изображения конфокального микроскопа) исходных (после механической обработки) образцов железа (а, в) и после воздействия плазмы влажного воздуха (б, г). На рисунках (а, б) – параметр шероховатости  $R_a = 4.3$  мкм; (в, г) – параметр шероховатости  $R_a = 0.10$  мкм. Относительная влажность воздуха  $RH = 91\%$ , ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин.

поверхности этих образцов после плазменной обработки при относительной влажности воздуха  $RH = 91\%$ . Параметр шероховатости  $R_a$  поверхности образцов после плазменной обработки также измерялся. Интересно отметить, что после воздействия радиационной плазмы при относительной влажности воздуха  $RH = 91\%$  параметр шероховатости существенно увеличился и стал примерно одинаковым для всех образцов  $R_a = 6-8$  мкм, т.е. наибольший рост шероховатости наблюдается для исходно гладких поверхностей с малым  $R_a = 0.10$  мкм. Отметим, что значительный рост шероховатости наблюдается только при высоких значениях относительной влажности воздуха. Как видно из рис. 4б, г, на поверхности обработанных в плазме образцов отсутствуют предпочтительные области коррозии, связанные с исходной морфологией поверхности.

Интересно отметить, что в работе [8] при исследовании электрохимической коррозии меди было установлено, что шероховатость поверхности существенно уменьшается в процессе коррозии.

Как показали проведенные исследования, процесс радиационной коррозии железа, инициированный воздействием плазмы влажного воздуха, имеет две характерные временные стадии: плазменную и постплазменную, в течение которых происходит заметное увеличение массы образца. Плазменная стадия коррозии протекает в течение времени воздействия на образец созданной химически активной электронно-пучковой плазмы. В условиях выполненных экспериментов длительность этой стадии оставалась неизменной и равной  $t_0 = 20$  мин. Увеличение массы образца, достигнутое в течение плазменной стадии, далее

называется начальным увеличением и обозначается как  $\Delta M_0$ .

Постплазменная стадия радиационной коррозии начинается после окончания плазменного воздействия и извлечения образца из плазмохимического реактора наружу. Конкретные количественные показатели этой стадии существенно зависят как от параметров предшествующей плазменной обработки, так и условий хранения обработанного образца, однако общие закономерности не зависят от условий хранения и остаются неизменными. Представленные в статье экспериментальные результаты получены при хранении образцов в открытом комнатном воздухе, относительная влажность и температура которого варьировалась в пределах  $RH = 50\text{--}65\%$  и  $T = 290\text{--}295\text{ K}$  соответственно. Постплазменную стадию радиационной коррозии, в свою очередь, можно также условно разбить на 2 этапа: быстрый и медленный. Быстрый этап, который начинается сразу после извлечения образца из ПХР, имеет характерную длительность 2–4 ч, в течение которых происходит заметный (сравнимый с  $\Delta M_0$ ) прирост массы образца. Медленный этап, который наступает вслед за быстрым, протекает в течение нескольких дней (обычно, 5–7 дней), в течение которых также наблюдается заметный прирост массы образца (как правило, сравнимый с  $\Delta M_0$ ). Общее увеличение массы образца, которое произошло в течение плазменной и постплазменной стадий, далее называется конечным приростом массы и обозначается  $\Delta M_f$ . Отметим еще раз, что во всех экспериментах, наряду с обработанными в плазме образцами, исследовались и контрольные (необработанные в плазме) образцы, которые за все время наблюдения не показывали заметных признаков коррозии.

На рис. 5 для примера приведены фотографии образцов железа, демонстрирующие изменения внешнего вида поверхности после первой, плазменной, стадии коррозии, и через 5 дней, к моменту окончания второй, постплазменной стадии. Из представленных фотографий наглядно видно, что при выбранных экспериментальных параметрах коррозия имеет существенно неоднородный характер – на поверхности каждого образца видны области, которые заметно различаются по цвету. Детальный анализ показывает, что границы этих областей на поверхности образца в течение второй, постплазменной стадии, в основном совпадают с границами на первой, плазменной стадии, т.е. пространственная структура областей в значительной степени формируется в течение первой стадии. В то же время следует отметить, что цвет указанных областей изменяется в течение второй, постплазменной стадии, и их конечный цвет значительно отличается от первоначального, существующего после плазменной

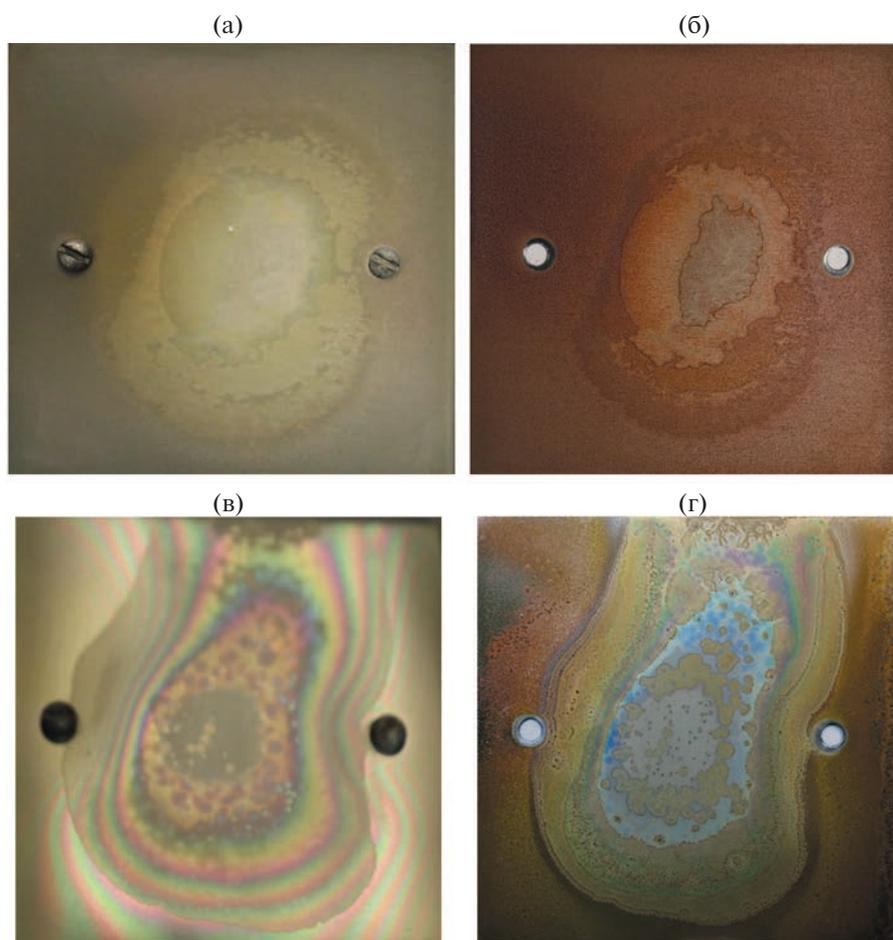
стадии (это хорошо видно на цветных фотографиях). Известно [17], что в состав продуктов коррозии чистого железа (ржавчины) входит более 10 различных соединений (оксидов, гидроксидов с разной кристаллической структурой), каждый из которых характеризуется своим цветом. В этой связи указанная выше эволюция цветов поверхности свидетельствует о протекании процессов коррозии после прекращения пучково-плазменного воздействия на образец.

Детальный количественный анализ элементного состава исходных образцов железа и продуктов коррозии железа с идентификацией химического состояния обнаруженных элементов, выполненный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) послойно по всей толщине коррозионного слоя, будет представлен в следующей статье. Здесь мы приведем результаты качественного анализа состава продуктов коррозии после плазменной и постплазменной стадий, полученные методом рамановской спектроскопии (комбинационного рассеяния света). На рис. 6 для примера приведены образцы спектров комбинационного рассеяния света, полученные из фиксированной области поверхности образца железа после первой и после второй стадий плазмохимической коррозии. Как видно из представленных рисунков, спектры после первой и второй стадий коррозии заметно отличаются друг от друга.

Обработка аналогичных спектров, полученных при различных экспериментальных условиях, позволила провести идентификацию индивидуальных продуктов коррозии железа, присутствующих на поверхности образцов как после первой, плазменной стадии, так и после второй, постплазменной стадии коррозии. Установлено, что состав продуктов коррозии заметно изменяется в течение второй, постплазменной стадии.

Типичная временная динамика увеличения массы корродирующего образца (скорости коррозии) в течение плазменной и постплазменной стадий представлена на рис. 7. Видно, что скорость коррозии в течение плазменной стадии в десятки раз выше, чем в начале постплазменной стадии (быстрый этап). В дальнейшем различие в скоростях коррозии составляет сотни раз. Вместе с тем следует отметить, что средняя скорость (за 100 часов наблюдения) радиационной плазмохимической коррозии на постплазменной стадии в сотни раз превышает скорость атмосферной коррозии железа в отсутствие радиации [18].

На рис. 8 представлены результаты экспериментальных измерений скорости коррозии (увеличения массы) образцов железа, обработанных в радиационной плазме влажного воздуха, в зависимости от параметра шероховатости поверхности  $R_a$  при фиксированной величине относитель-

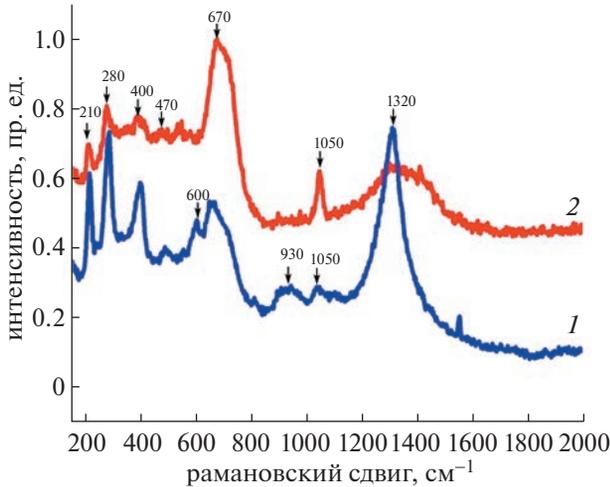


**Рис. 5.** Внешний вид образцов железа после разрядной стадии (а, в) и в конце постразрядной стадии коррозии (б, г). На рисунках (а, б) – относительная влажность воздуха  $RH = 85\%$ ; (г, в) –  $RH = 46\%$ . Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин,  $R_a = 0.10$  мкм.

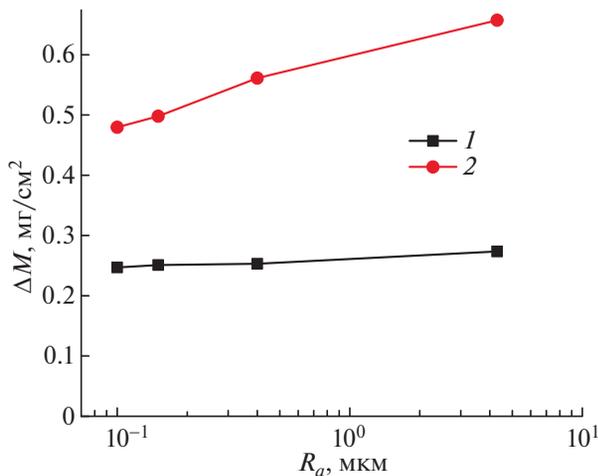
ной влажности воздуха  $RH = 85\%$  и постоянном токе пучка  $I = 0.5$  мА. На рисунке приведены данные по начальному увеличению массы обработанных образцов  $\Delta M_0$ , полученные при их взвешивании через 10 мин после окончания плазменной обработки, и данные по конечному приросту массы, полученные при взвешивании образцов через 7 дней после обработки  $\Delta M_f$ . Видно, что шероховатость поверхности не оказывает заметного влияния на скорость коррозии на плазменной стадии, но существенно повышает ее на пост-плазменной стадии. Аналогичные измерения были проведены и при других величинах относительной влажности воздуха в диапазоне  $RH = 0.05–96\%$  и токе пучка быстрых электронов  $I = 0.1–1.0$  мА, результаты которых полностью соответствуют установленной тенденции.

Описанные закономерности в поведении скорости коррозии наиболее отчетливо проявляются на рис. 9 и 10, на которых представлены экспериментальные данные по начальному и конечному

приросту массы обработанных образцов (рис. 9), а также их отношения (рис. 10) в зависимости от величины относительной влажности воздуха для двух образцов железа с сильно различающимися параметрами шероховатости  $R_a = 4.3$  и  $0.15$  мкм. Из представленных результатов наглядно видно, что независимо от величины относительной влажности воздуха, при которой проводилась плазменная обработка, величина шероховатости  $R_a$  не оказывает заметного влияния на скорость коррозии железа в радиационной плазме влажного воздуха в течение плазменной стадии, т.е. когда образец находится под воздействием плазмы. В то же время на пост-плазменной стадии скорость коррозии железа, инициированная воздействием радиационной воздушной плазмы, возрастает с ростом величины шероховатости  $R_a$ . При этом особенно сильно эта тенденция проявляется при невысоких значениях относительной влажности воздуха  $RH \leq 40\%$ .

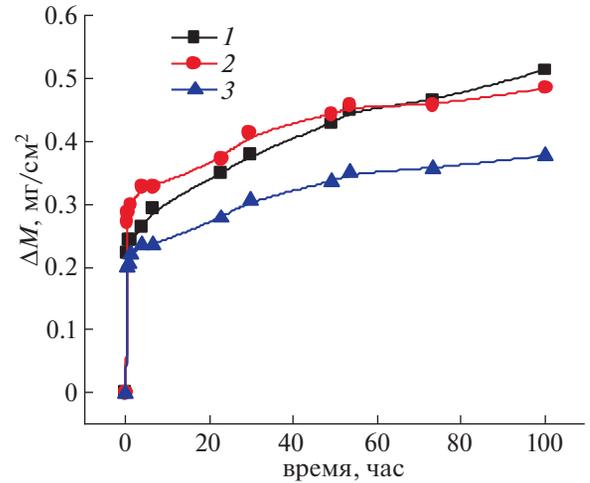


**Рис. 6.** Спектры комбинационного рассеяния света продуктов коррозии железа после первой, плазменной стадии (1) и после второй, постплазменной стадии коррозии (2). Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин, относительная влажность воздуха  $RH = 75\%$ . Цифры над стрелками указывают положение пиков спектра, характеризующие индивидуальные соединения (оксиды и гидроксиды железа).

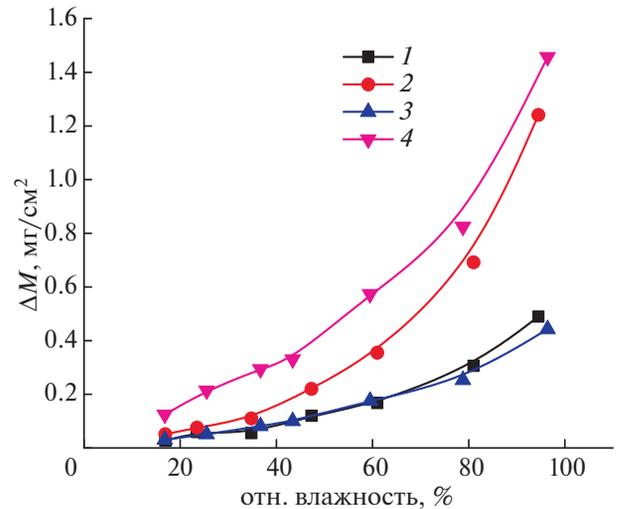


**Рис. 8.** Начальное  $\Delta M_0$  (1) и конечное  $\Delta M_f$  (2) увеличение массы обработанных в плазме влажного воздуха образцов железа в зависимости от параметра шероховатости  $R_a$ . Относительная влажность воздуха  $RH = 85\%$ , ток пучка электронов  $I = 0.5$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин.

Полученные экспериментальные результаты явно свидетельствуют о том, что физико-химические процессы коррозии, протекающие на плазменной и постплазменной стадиях, существенно различаются, т.е. механизмы радиационной кор-

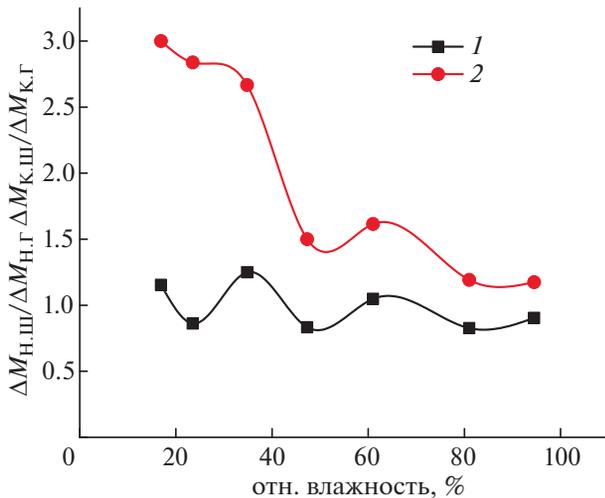


**Рис. 7.** Удельное увеличение массы (скорость коррозии) обработанных в плазме влажного воздуха образцов железа в течение первой и второй стадий коррозии. Ток пучка электронов  $I = 0.5$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин, относительная влажность воздуха  $RH = 85\%$ . Пластины 1, 2 – периферия пучка, пластина 3 – центр пучка.



**Рис. 9.** Начальное  $\Delta M_0$  (1, 3) и конечное  $\Delta M_f$  (2, 4) увеличение массы обработанных в плазме влажного воздуха образцов железа в зависимости от относительной влажности воздуха при двух значениях параметра  $R_a$ : 1, 2 – образец с  $R_a = 0.15$  мкм, 3, 4 – образец с  $R_a = 4.3$  мкм. Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин.

розии на этих стадиях различны. В течение первой стадии в плазме присутствуют кластерные гидратированные ионы обоих знаков. Ионно-молекулярные гетерогенные процессы с участием этих ионов, как показано в [3, 19], вносят суще-



**Рис. 10.** Отношение начальных (1) и конечных (2) приростов массы образцов железа, обработанных в плазме влажного воздуха, в зависимости от относительной влажности воздуха при двух значениях параметра  $R_d = 0.15$  мкм и 4.3 мкм. Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин.

ственный вклад в механизм плазмохимического окисления железа, скорость которого не зависит от величины шероховатости поверхности образца. В течение второй, постплазменной стадии и положительные, и отрицательные плазменные ионы отсутствуют, и механизм коррозии имеет другую природу. Принимая во внимание достаточно высокую скорость коррозии на этой стадии (по сравнению с атмосферной), можно предположить, что здесь имеет место электрохимическая коррозия со смещенной вниз границей “критической влажности”  $RH_{cr} = 10\%$  [3]. Относительная влажность воздуха, при которой хранились образцы после плазменной обработки, находилась в пределах  $RH = 50\text{--}65\%$ , т.е. вблизи хорошо известной границы “критической влажности” для атмосферной коррозии  $RH_{cr}^a = 60\%$  [18]. В этих условиях (вблизи порога) скорость атмосферной коррозии, которая пропорциональна  $\Delta = RH - RH_{cr}^a$ , пренебрежимо мала, в то же время при смещенной критической влажности”  $RH_{cr} = 10\%$  превышение над порогом  $\Delta = RH - RH_{cr}$  становится значительным и скорость коррозии существенно увеличивается.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены экспериментальные исследования по установлению влияния шероховатости поверхности образцов железа на скорость их коррозии в низкотемпературной плазме влажного воздуха атмосферного давления, гене-

рируемой пучком быстрых электронов. Обнаружено, что процесс плазмохимической коррозии железа, инициированный воздействием плазмы влажного воздуха, имеет две характерные временные стадии: плазменную, протекающую в течение времени воздействия на образец созданной химически активной плазмы, и постплазменную, которая начинается после окончания плазменного воздействия и протекает в последующие 5–7 дней. Указанные стадии существенно различаются по длительности, внешней картине, скорости и конечным продуктам коррозии.

Установлено, что величина шероховатости поверхности не оказывает заметного влияния на скорость коррозии на плазменной стадии, в то время как на постплазменной стадии скорость коррозии заметно увеличивается с ростом величины шероховатости. Показано, что влияние величины шероховатости на скорость коррозии на постплазменной стадии особенно сильно проявляется при невысоких значениях относительной влажности воздуха  $RH \leq 40\%$ . Установленные в работе закономерности радиационной плазмохимической коррозии свидетельствуют о существенно различных механизмах коррозии железа на плазменной и постплазменной стадиях. В механизм коррозии на плазменной стадии значительный вклад вносят ионно-молекулярные гетерогенные процессы с участием кластерных гидратированных ионов обоих знаков [3], скорость которых не зависит от величины шероховатости поверхности образца. На постплазменной стадии плазменные ионы отсутствуют и механизм окисления железа имеет другую природу. Высказано предположение, что здесь имеет место электрохимическая коррозия со смещенной границей “критической влажности”  $RH \sim 10\%$  [3]. Количественные экспериментальные данные, полученные в данной работе в различных условиях, важны для создания и верификации полной кинетической модели радиационной плазмохимической коррозии железа, учитывающей роль как кластерных гидратированных ионов обоих знаков, так и возбужденных атомов, молекул и радикалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации “Росатом” (государственный контракт от 20 апреля 2021 г. № Н.4ч.241.09.21.1074).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Бялобжевский А.В.* Радиационная коррозия. М.: Наука, 1967.
2. *Lapueta S., Bererd N., Moncoffre N., Millard-Pinard N., Jaffrezic H., Crusset D., Feron D.* // J. Nucl. Mater. 2008. V. 375. P. 80.
3. *Бабичев В.Н., Галеева К.Э., Кириченко А.Н., Некрасов А.А., Угодчикова А.В., Трушкин Н.И., Филип-*

- нов А.В., Черепанова Ю.В., Черковец В.Е.* // Физика плазмы. 2023. Т. 49. С. 412.
4. *Dwivedi D., Lepkova K., Becker T.* // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 4580.
  5. *Dillmann P., Mazaudier F., Hœrle S.* // Corrosion Science. 2004. V. 46. P. 1401.
  6. *Graedel T.E., Frankenthal R.P.* // J. Electrochem. Soc. 1990. V. 137. P. 2385.
  7. *Kim S.K., Park I.J., Lee D.Y., Kim J.G.* // J. Appl. Electrochem. 2013. V. 4. P. 507.
  8. *Li W., Li D.Y.* // Acta Materialia. 2006. V. 54. P. 445.
  9. *Kandeil A.Y.* // Surf. Coat. Technol. 1989. V. 37. P. 237.
  10. ГОСТ 2783-73. Шероховатость поверхности. Параметры и характеристики. М.: Госстандарт СССР, 14.
  11. *Hanesch M.* // Geophys. J. Int. 2009. V. 177. P. 941.
  12. *Dwivedi D., Lepkova K., Becker T.* // RSC Advances. 2017. V. 7. P. 4580.
  13. *Филиппов А.В., Бабичев В.Н., Дятко Н.А., Паль А.Ф., Старостин А.Н., Таран М.Д., Фортвов В.Е.* // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. С. 386.
  14. *Филиппов А.В., Бабичев В.Н., Паль А.Ф., Старостин А.Н., Черковец В.Е., Рерих В.К., Таран М.Д.* // Физика плазмы. 2015. Т. 41. С. 969.
  15. *Cason C., Perkins J., Werkheiser A., Duderstadt J.* // AIAA Journal. 1977. V. 15. P. 1079.
  16. *Широков Ю.М., Юдин Н.П.* Ядерная физика. М.: Наука, 1972.
  17. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилова А.В.* Коррозия и защита от коррозии. М.: Физматлит, 2002.
  18. *Улиг Г., Ревы Р.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Пер. с англ. / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989.
  19. *Филиппов А.В., Дербенев И.Н., Дятко Н.А., Куркин С.А., Лопаницева Г.Б., Паль А.Ф., Старостин А.Н.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 293.