

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ  
ПЛАЗМА

УДК 533.9

КОРРОЗИЯ ЖЕЛЕЗА В РАДИАЦИОННОЙ ПЛАЗМЕ  
ВЛАЖНОГО ВОЗДУХА

© 2023 г. В. Н. Бабичев<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,б</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

<sup>б</sup> Объединенный институт высоких температур, Москва, Россия

\*e-mail: trushkin@triniti.ru

Поступила в редакцию 14.11.2022 г.

После доработки 12.12.2022 г.

Принята к публикации 26.12.2022 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований по измерению скорости коррозии железа в низкотемпературной плазме влажного воздуха, формируемой под действием пучка быстрых электронов, в зависимости от величины относительной влажности воздуха. Показано, что поток быстрых электронов, который является идеальным имитатором действия радиоактивного  $\beta$ -излучения, значительно интенсифицирует коррозию железа в плазмообразующей газовой среде, в которой одновременно присутствуют кислород и пары воды. Установлено, что скорость коррозии в условиях радиоактивного облучения резко возрастает, когда относительная влажность воздуха превышает 10%. Проведено численное моделирование ионного состава плазмы с учетом 12 положительных и 12 отрицательных гидратированных ионов при разных интенсивностях источника внешней ионизации и при разных значениях относительной влажности от  $10^{-6}$  до 100%. На основе проведенных оценок выдвинута гипотеза об определяющей роли кластерных гидратированных ионов, обильно образующихся в плазме влажного воздуха при атмосферном давлении, в гетерогенных процессах окисления железа.

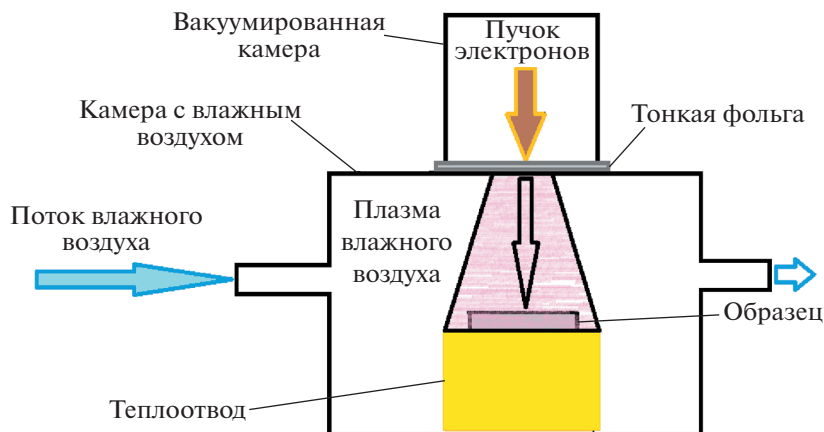
*Ключевые слова:* плазма, электронный пучок, радиация, коррозия, железо

DOI: 10.31857/S036729212260159X, EDN: VEIBZO

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема безопасного и долгосрочного хранения радиоактивных отходов (РАО) является актуальной задачей атомной промышленности, которая оказывает значительное влияние на развитие атомной отрасли, и прежде всего атомной энергетики, во всем мире. В процессе переработки и хранения РАО в установках и контейнерах под действием радиации, возникающей при распаде радиоактивных элементов РАО, образуется радиационная химически активная низкотемпературная плазма, которая приводит к инициированию и интенсификации ионно-молекулярных процессов плазмохимической коррозии металлических стенок оборудования и хранилищ и значительному сокращению срока их безопасной эксплуатации. Современный уровень понимания сложных гетерогенных процессов и явлений, протекающих под действием радиации в замкнутых объемах хранилищ РАО, является весьма ограниченным и далеко не соответствует возрастающим потребностям практики [1, 2]. В этой связи изучение механизмов и кинетики физико-

химических гетерогенных процессов коррозии в условиях повышенного радиоактивного излучения необходимо для разработки эффективных методов защиты стенок оборудования и контейнеров от разрушения, предотвращения утечки радиации в окружающую среду и обеспечения максимального уровня безопасности хранения радиоактивных отходов. В данной работе представлены результаты экспериментальных исследований скорости коррозии железа, которое является основным компонентом большинства конструкционных сплавов стенок контейнеров, в плазме влажного воздуха, возбуждаемой стационарным пучком быстрых электронов, который является идеальным имитатором высокоэнергетического ионизирующего  $\beta$ -излучения продуктов распада радиоактивных элементов отработанного ядерного топлива, при разных концентрациях паров воды в воздухе. Нужно отметить, что тип ионизирующего излучения, создающего плазму, практически не оказывает влияния на физико-химические процессы в такой плазме, поэтому все изложенное ниже справедливо и при генера-



**Рис. 1.** Схема экспериментальной установки для исследования скорости коррозии железа в радиационной плазме влажного воздуха, генерируемой пучком быстрых электронов.

ции плазмы во влажном воздухе  $\gamma$ -квантами,  $\alpha$ -частицами или другими высокоэнергетическими заряженными частицами при равной скорости создания электрон-ионных пар в единице объема.

## 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена схема экспериментальной установки, созданной для исследования скорости коррозии железа в радиационной плазме влажного воздуха, формируемой пучком быстрых электронов. Установка позволяет проводить эксперименты при разных концентрациях паров воды в воздухе или других газах и при разных скоростях ионизации газа.

Главным модулем экспериментальной установки является ускоритель электронов (электронная пушка) с накаливаемым катодом, который генерирует непрерывный (стационарный) пучок быстрых электронов. Энергию электронов и величину тока пучка можно было варьировать в пределах  $W = 80\text{--}140$  кэВ и  $I = 0.1\text{--}1.5$  мА соответственно. Пучок быстрых электронов, сформированный в высоковакуумной камере ускорителя, выводится наружу в плазмохимический реактор (область высокого давления) через алюминиевую фольгу толщиной 14 мкм. Плазмохимический реактор цилиндрической формы был изготовлен из стеклянной трубы с внутренним диаметром 175 мм и высотой 70 мм, у которой один конец закрывался металлическим фланцем, а второй вакуумно-плотно пристыковывался к выходу электронного ускорителя. Реактор снабжен вакуумными портами для откачки внутреннего объема до форвакуумного давления  $P = 10^{-3}$  Торр и последующего напуска рабочего плазмообразующего газа заданного состава и давления. В настоящей работе все эксперименты были проведены

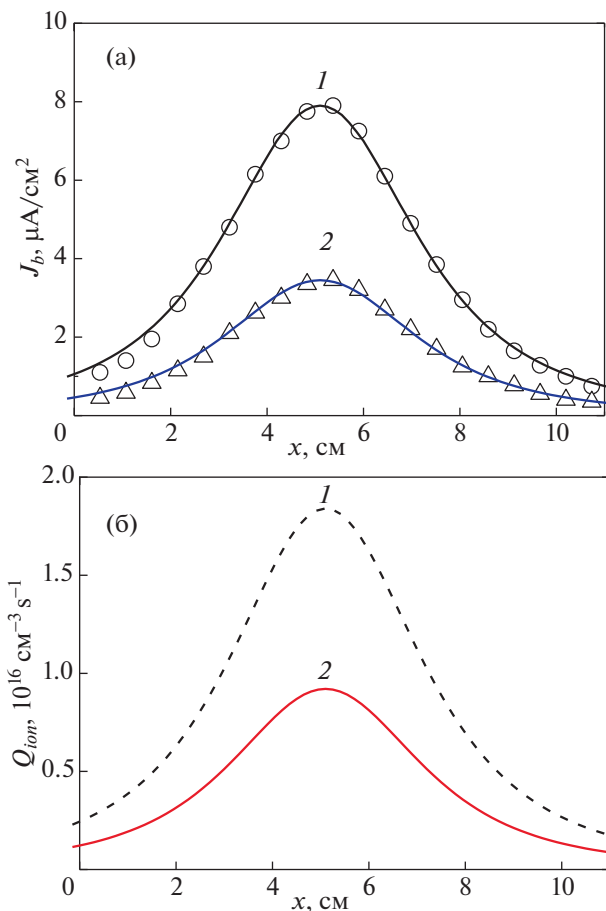
при давлении  $P = 1$  атм, слабой прокачке газа с объемным расходом  $v_f = 100$  см<sup>3</sup>/с и времени обработки  $t = 20$  мин. На дно плазмохимического реактора помещался массивный стальной цилиндр диаметром 100 мм, который совместно с фланцем камеры выполнял роль холодильника для обрабатываемого образца железа. В верхний торец стального цилиндра была вставлена хромель-копелевая термопара, с помощью которой измерялась температура обрабатываемого металлического образца. Обрабатываемыми образцами служили пластинки технического чистого АРМКО железа с поперечными размерами  $10 \times 10$ ,  $20 \times 70$  и  $70 \times 70$  мм<sup>2</sup> и толщиной 0.5 мм, которые размещались на массивном термостате, позволяющем поддерживать постоянную температуру железных образцов, равной приблизительно 300 К. Выбор нескольких геометрических размеров для обрабатываемых образцов обусловлен требованиями используемых диагностических методов, а также пространственно-неоднородным характером исследуемого явления радиационной коррозии. Химический состав железа (масс. %), согласно паспорту изготовителя, был следующим: Fe – 99.92, С – 0.010, Mn – 0.010, P – 0.010, S – 0.008, N – 0.006, Cu – 0.03, Sn – 0.010.

Перед установкой в камеру образцы железа механически шлифовались с использованием мелкой наждачной бумаги и промывались ацетоном и изопропиловым спиртом. Экспериментальные исследования скорости коррозии железа в плазме влажного воздуха, возбуждаемой стационарным пучком быстрых электронов, были проведены при абсолютной влажности воздуха  $\epsilon$ , варьируемой в пределах  $\epsilon = 0.01\text{--}2.5\%$ . При температуре воздуха в помещении лаборатории, в котором расположена экспериментальная установка, равной  $T = 295$  К, указанной абсолютной

влажности соответствует относительная влажность воздуха  $RH = 0.4\text{--}94\%$ . Получение заданного уровня влажности в воздухе достигалось путем его пропускания через увлажнительную систему, состоящую из нескольких последовательно соединенных емкостей с дистиллированной водой. В случае высокого уровня относительной влажности  $RH \geq 60\%$  в качестве прокачиваемого газа использовался очищенный от пыли комнатный воздух. При  $RH < 60\%$  через увлажнительную систему прокачивался сухой синтетический воздух, полученный смешением азота и кислорода в соотношении 0.79: 0.21. Содержание паров воды в воздухе измерялось на входе и выходе плазмохимического реактора. При невысоком уровне влажности ( $\epsilon \leq 0.1\% = 1000 \text{ ppm}$ ) измерения проводились с помощью кулонометрического гигрометра “Байкал МК”, при  $\epsilon > 0.1\%$  использовался термометр-гигрометр марки “Testo 623” с датчиком влажности емкостного типа. С целью формирования полной картины изучаемого явления радиационной коррозии железа ряд экспериментов был проведен в инертном газе аргоне, а также в азоте при содержании паров воды в них  $\epsilon = 0.005\%$  и  $1.2\%$ .

После прохождения алюминиевой фольги ускорителя и выхода в плазмохимический реактор пучок быстрых электронов становится расходящимся вследствие упругого и неупругого рассеяния электронов на нейтральных атомах фольги и молекулах воздуха [3, 4]. В настоящей работе были проведены измерения пространственного распределения плотности тока быстрых электронов в плоскости расположения обрабатываемых образцов. Измерения были выполнены с использованием разработанного многоэлементного электрического зонда. Измерительные секции зонда были изолированы друг от друга диэлектрическим зазором шириной 0.5 мм, имели поперечные размеры  $5 \times 5 \text{ мм}^2$ , расположены в один ряд (линейку) и подключены через индивидуальное измерительное сопротивление к заземленной шине. Электрический сигнал с каждого измерительного сопротивления подавался на вход многоканального самописца. Вся линейка зондов была окружена охраняемым заземленным медным электродом, препятствующим влиянию внешних электрических полей на показания зондов. Зондовый модуль помещался на двухкоординатную подвижную систему, с помощью которой он перемещался в плоскости по двум взаимноперпендикулярным направлениям в процессе измерений. В свою очередь, система перемещения могла устанавливаться на любом заданном расстоянии от входа электронного пучка в плазмохимический реактор.

На рис. 2а для примера приведены измеренные распределения плотности тока пучка в плоскости расположения образцов железа при полном



**Рис. 2.** Радиальное распределение плотности тока быстрых электронов в плоскости обработки железных образцов (а) при различных величинах общего тока пучка  $I = 1 \text{ mA}$  (кружочки и кривая 1) и  $0.5 \text{ mA}$  (треугольники и кривая 2) и соответствующие распределения скорости ионизации газа (б).

токе пушки  $I = 0.5$  и  $1.0 \text{ mA}$ . Видно, что плотность тока пучка имеет максимальное значение на оси пучка (при  $x = 5.5 \text{ см}$ ) и монотонно падает с увеличением расстояния от оси. Полученные распределения плотности тока пучка электронов учитывались при выборе размеров обрабатываемых образцов и их расположения в зоне обработки с тем, чтобы получить различные сценарии и максимально полную картину радиационной коррозии. Большие образцы ( $70 \times 70 \text{ мм}^2$ ) попадали в области со значительными перепадами интенсивности радиации, в то время как маленькие образцы ( $10 \times 10 \text{ мм}^2$ ) находились в областях с достаточно однородной, но разной по величине величиной радиации.

Скорость коррозии железа в плазме влажного воздуха в зависимости от концентрации паров воды оценивалась с использованием трех независимых диагностических методов.

1. Изменение массы корродирующего образца (гравиметрический метод).

2. Качественное и количественное изменение элементного химического состава верхнего приповерхностного слоя образца.

3. Эволюция пространственной структуры (морфологии) поверхности образца в коррозионном процессе.

Для измерения прироста массы обработанного образца были использованы цифровые аналитические весы марки CCS Services A-250A с точностью измерений 0.0001 г, которые имеют автоматическую калибровку и контроль нулевых показаний. Качественное и количественное изменение элементного химического состава верхнего приповерхностного слоя образца, происходящее в процессе коррозии, исследовалось методом рентгеновского микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения марки Axia ChemiSEM (Thermo Scientific), оснащенный детектором для проведения элементного анализа Everhart-Thornley SE. С помощью данного микроскопа изучалась и эволюция пространственной структуры (морфологии) корродирующей поверхности образцов. Изменение пространственной структуры поверхности образца при его обработке изучалась также с использованием цифрового оптического микроскопа марки Альтами MET 5T. Данный микроскоп позволяет анализировать поверхность в поляризованном свете с использованием различных светофильтров и регулируемых апертурных и полевых диафрагм.

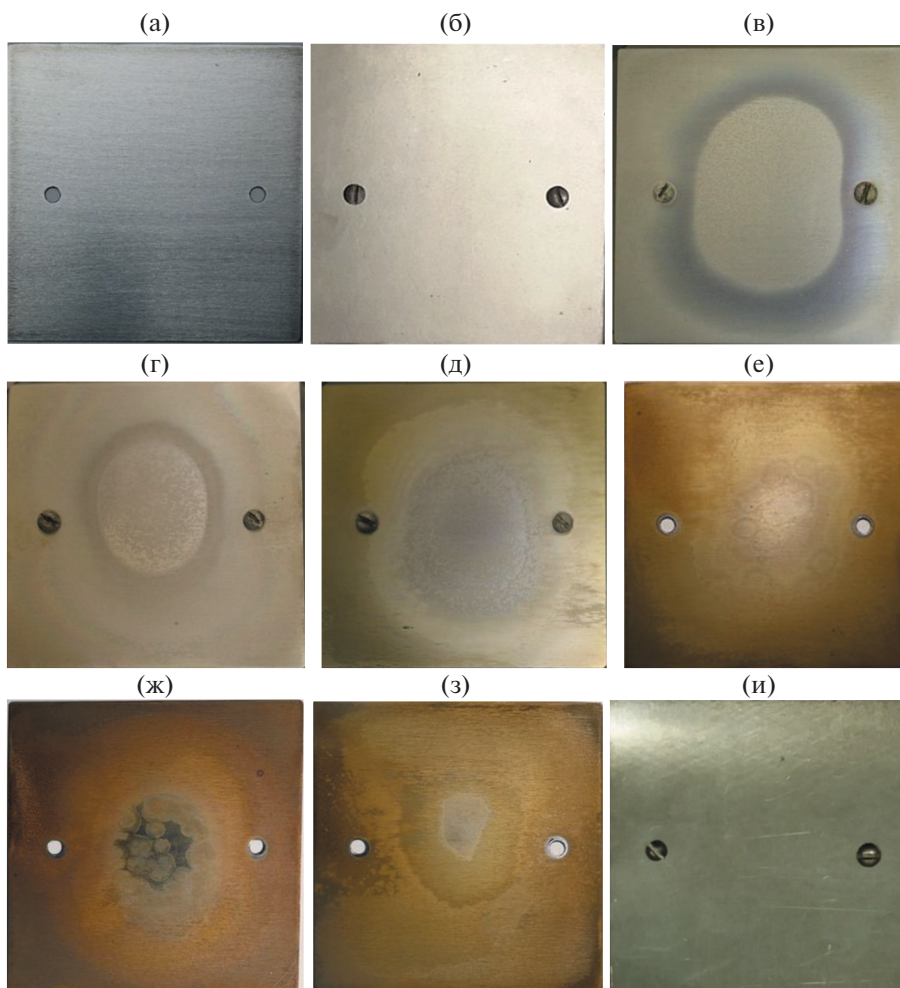
### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены фотографии поверхности исходного (необработанного) образца железа (а) и образцов, подвергнутых воздействию электронного пучка и радиационной плазмы в воздухе с различной влажностью (б–з), а также фотографии образцов, обработанных в атмосфере азота и аргона (и) при относительной влажности  $RH = 50\%$ . Из представленных фотографий четко видно, что относительная влажность оказывает значительное влияние на процессы радиационной коррозии железа в воздухе. При низкой относительной влажности воздуха  $RH \leq 10\%$  никаких видимых следов коррозии на образцах железа не обнаруживается (рис. 3б). Заметные проявления процессов коррозии начинаются при относительной влажности воздуха  $RH \geq 10\%$ , при этом, как это видно из рис. 3в, распределение продуктов коррозии по поверхности образца является существенно неоднородным. Из сравнения рис. 3 и 2 следует, что при выбранном общем токе пучка  $I = 1$  мА максимальной плотности тока соответ-

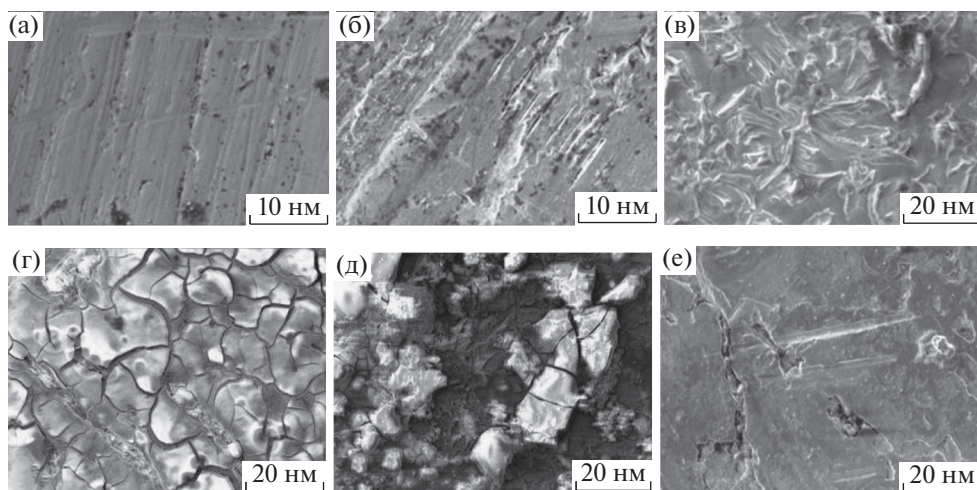
ствует минимальная коррозия образца. Отметим, что неоднородный характер коррозии наблюдается только при превышении током пучка (скорости ионизации газа) некоторого критического значения  $I_{cr} \approx 0.5$  мА. С ростом относительной влажности воздуха неоднородный характер коррозии сохраняется, но размер области неоднородной коррозии уменьшается. При этом даже при высоком уровне  $RH = 90\%$  область неоднородной коррозии не исчезает полностью. Более подробное исследование показывает, что коррозия в центральной части образца на самом деле происходит, но в отличие от его периферийных областей, где коррозия достаточно равномерная (но с различной интенсивностью), в центре она носит точечный (питтинговый) характер. Наиболее вероятной причиной снижения скорости коррозии в центральной области пучка электронов, где наблюдается максимальная плотность тока и, соответственно, максимальная скорость ионизации газа (см. рис. 2), является возникновение пассивного состояния железа [5], при котором усиление коррозионных свойств среды приводит к снижению скорости коррозии. Также отметим, что в отсутствие кислорода наличие паров воды в составе плазмообразующей смеси (азот, аргон) не приводит к появлению видимых продуктов коррозии (рис. 3и).

На рис. 4а–е приведены изображения поверхности исходного (необработанного) образца железа и образцов, подвергнутых воздействию электронного пучка и радиационной плазмы в воздухе с различной влажностью, а также в азоте и аргоне, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа при увеличении  $k = 5000$ . Из представленных фотографий видно, что под действием радиации во влажной кислородосодержащей среде (воздухе) на поверхности образцов очень быстро (по сравнению с атмосферными условиями) образуется желто-коричневый рыхлый чешуйчатый слой ржавчины. При прочих одинаковых условиях обработки во влажном азоте и аргоне такой слой ржавчины на образцах не образуется.

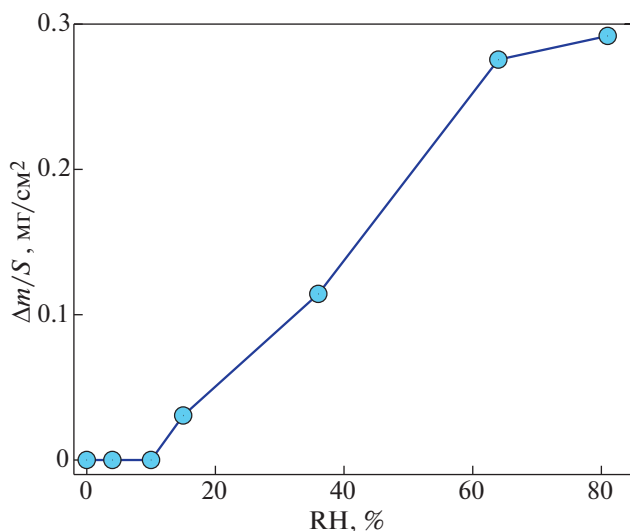
На рис. 5 приведены данные измерения увеличения массы обработанных в плазме влажного воздуха образцов железа в зависимости от относительной влажности воздуха, полученные при постоянном токе пучка быстрых электронов  $I = 1$  мА и неизменном времени обработки  $t = 20$  мин. Размеры обрабатываемых образцов составляли  $70 \times 70$  мм<sup>2</sup>. Взвешивание образцов происходило через 10 мин после их извлечения из плазмохимического реактора. Из представленных данных видно, что при относительной влажности плазмообразующего воздуха  $RH < 10\%$  увеличение массы  $\Delta M$  обработанного образца находится ниже предела чувствительности весов



**Рис. 3.** Фотографии образцов железа, обработанных в плазме влажного воздуха в течение 20 мин: исходный (необработанный) образец (а); относительная влажность воздуха  $RH = 0-10\%$  (б);  $15\%$  (в);  $23\%$  (г);  $RH = 37\%$  (д);  $63\%$  (е);  $80\%$  (ж);  $90\%$  (з);  $Ar, N_2, RH = 50\%$  (и). Размеры образцов  $70 \times 70 \text{ мм}^2$ .



**Рис. 4.** Изображения поверхности образцов железа, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа. Исходный (необработанный) образец (а); обработка в плазме влажного воздуха (б–д), относительная влажность воздуха  $RH = 10\%$  (б);  $23\%$  (в);  $40\%$  (г);  $85\%$  (д);  $Ar, N_2, RH = 50\%$  (е). Размеры образцов  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ , увеличение  $k = 5000$ . Ток пучка электронов  $I = 1 \text{ мА}$ , энергия электронов  $W = 115 \text{ кэВ}$ , время обработки  $t = 20 \text{ мин}$ .

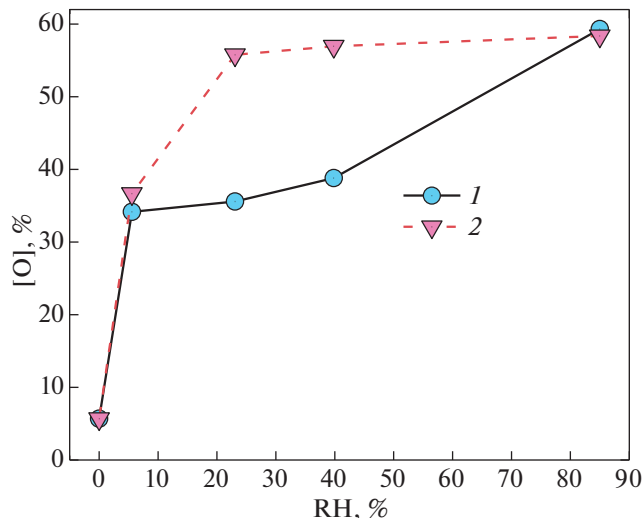


**Рис. 5.** Удельное увеличение массы обработанных в плазме влажного воздуха образцов железа в зависимости от относительной влажности воздуха. Ток пучка электронов  $I = 1$  мА, энергия электронов  $W = 115$  кэВ, время обработки  $t = 20$  мин, размер образцов  $70 \times 70$  мм<sup>2</sup>.

$\Delta M < 0.1$  мг. Результаты, полученные гравиметрическим методом, находятся в хорошем соответствии с результатами микроскопических и оптических исследований (рис. 3б и 4б). Также из рис. 5 наглядно видно, что существует “критическая” относительная влажность воздуха  $RH \approx 10\%$ , при превышении которой скорость прироста массы образца железа, обработанного в радиационной плазме влажного воздуха, значительно увеличивается.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные по содержанию кислорода в приповерхностном окисленном слое обработанных в плазме влажного воздуха образцов железа в зависимости от относительной влажности воздуха. Приведены результаты измерений для двух образцов размером  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>, которые при обработке размещались в различных областях зоны облучения: образец № 1 располагался на оси пучка электронов, где наблюдается минимальная скорость коррозии, а образец № 2 находился на расстоянии 3 см от оси пучка, где скорость коррозии была выше.

На первый взгляд, эти данные не согласуются с результатами, представленными на рис. 3б и 4б, так как увеличение содержания кислорода обнаруживается уже при относительной влажности  $RH = 5\%$ . Противоречие разрешается, если оценить глубину слоя  $\Delta h$ , анализируемого методом рентгеновского микроанализа с использованием сканирующего электронного микроскопа. При энергии электронов в диагностическом пучке, равной  $W = 1.5$  кэВ, глубина анализа составляет



**Рис. 6.** Содержание кислорода в окисленном приповерхностном слое образцов железа, обработанных в плазме влажного воздуха, в зависимости от относительной влажности воздуха. Кривая 1 – образец находился на оси пучка электронов, 2 – образец находился на периферии пучка, размер образцов  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>;  $I = 1$  мА,  $W = 115$  кэВ,  $t = 20$  мин.

$\Delta h = 2$  нм. Оценки показывают, что прирост массы образца за счет внедрения атомов кислорода в поверхностный слой толщиной 2 нм находится на уровне  $5 \times 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>, что находится ниже предела измерений. В то же время толщина окисленного слоя железа (ржавчины) при высоких уровнях относительной влажности, измеренная с помощью оптического профилометра, оказывается в 10–200 раз больше.

#### 4. ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СОСТАВА ПЛАЗМЫ И ОЦЕНКИ СКОРОСТИ КОРРОЗИИ

Как следует из данных, представленных на рис. 5, скорость радиационной коррозии железа резко возрастает при относительной влажности  $RH \geq 10\%$ . При таких низких значениях влажности сплошные пленки воды на поверхности металла не образуются [6] и, соответственно, электрохимический механизм коррозии в этих условиях не работает. В работе [2] высказано предположение, что в механизме радиационной коррозии заметную роль могут играть гидратированные положительные ионы, при этом никаких конкретных процессов участия ионов в механизме коррозии предложено не было. Для выяснения роли кластерных гидратированных ионов в гетерогенных процессах окисления железа в настоящей работе было проведено численное моделирование состава плазмы во влажном воздухе, облучаемом пучком быстрых электронов, при разных

значениях относительной влажности воздуха и разных скоростях ионизации электронным пучком.

Расчет скорости ионизации газа пучком быстрых электронов  $Q_{ion}$  проводился по модели, подробно описанной в работе [3]. Она построена аналогично работе [4] и скорость ионизации рассчитывалась по формуле

$$Q_{ion} = \frac{j_b \rho}{e \epsilon_{ion}} \frac{dE}{dz} \phi(r, z) F(E_0), \quad (1)$$

где  $j_b$  – плотность тока пучка,  $e$  – абсолютное значение заряда электрона,  $\epsilon_{ion}$  – энергетическая цена образования ион-электронной пары, которая близка к двум потенциалам ионизации атомов и молекул газа (для влажного воздуха  $\epsilon_{ion} \approx 33$  эВ [7]),  $dE/dz$  – удельные потери энергии быстрым электроном на единицу длины пути,  $\phi$  – функция, учитывающая диффузионное расплывание пучка,  $z, r$  – координаты в цилиндрической системе координат с началом в центре фольги,  $F$  – величина, учитывающая влияние приложенного к разрядному промежутку электрического поля  $E_0$ . В [4] для определения удельных потерь энергии и пробега электронов предложены приближенные соотношения, полученные в результате аппроксимации рассчитанных методом Монте-Карло данных

$$\frac{dE}{dZ}(E_b, Z) = [0.78 - 0.0005E_b] \times \times \frac{E_b}{R_e} \left( 1 + \sin \left\{ 1.29\pi \frac{Z_f + Z}{R_e} \right\} \right), \quad (2)$$

$$R_e = 0.00753E_b^{1.661}, \quad (3)$$

где  $R_e$  – пробег электронов пучка в мг/см<sup>2</sup>,  $E_b$  – энергия электронов пучка в кэВ,  $dE/dZ$  – удельные потери энергии в кэВ·см<sup>2</sup>/мг,  $Z_f$  – толщина фольги в мг/см<sup>2</sup>,  $Z = \rho z$  – пробег электронов в газе в мг/см<sup>2</sup> (фольга находится при  $z = 0$ ),  $\rho$  – плотность газа.

После прохождения быстрым электроном некоторого пути в тормозящей среде (согласно [8], примерно равного половине длины пробега), функция расплывания  $\phi$  описывается уравнением Лапласа

$$\Delta\phi = 0 \quad (4)$$

со следующими граничными условиями [4]:

$$\phi(r, z = 0) = \begin{cases} 1, & r \leq a, \\ 0, & r > a, \end{cases} \quad \lim_{z \rightarrow \infty} \phi(z, r) \rightarrow 0, \quad (5)$$

где  $a$  – радиус (полуширина в случае окна в виде бесконечной полосы) выходного окна электронной пушки.

В наших экспериментах выходное окно электронной пушки имело близкую к круглой форму,

поэтому решение уравнения Лапласа (4) можно представить в виде [3] (см. также [9])

$$\phi = \frac{z}{\pi_0} \int_0^\pi \frac{1}{[z^2 + r^2 \sin^2 \psi]} \times \times \left[ (r^2 + z^2)^{1/2} - \frac{r^2 + z^2 - ar \cos \psi}{(r^2 + z^2 + a^2 - 2ar \cos \psi)^{1/2}} \right] d\psi. \quad (6)$$

Интегрированием функции расплывания определялась плотность тока на отдельную секцию зонда в форме квадратов размером  $0.5 \times 0.5$  см<sup>2</sup>

$$j_p(x, y, z) = j_b \int_{x-a_p/2}^{x+a_p/2} \int_{y-a_p/2}^{y+a_p/2} \phi(x', y', z') dx' dy', \quad (7)$$

где  $a_p$  – размер секции:  $a_p = 0.5$  см. На рис. 2 приведены распределения плотности тока пучка, рассчитанные по формуле (7). Видно хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных. В расчетах для достижения наилучшего согласия варьировались два параметра: значение плотности тока пучка  $j_b$ , проходящего через фольгу, так как часть от полного тока пучка  $I$  попадала на элементы конструкции электронной пушки, поддерживающие и охлаждающие фольгу, а также координата  $z$ , так как функция расплывания, что уже отмечалось выше, описывается уравнением Лапласа только с некоторого расстояния после прохождения фольги [8]. Оказалось, что хорошее согласие плотностей тока пучка в расчете и эксперименте в максимуме достигается, если принять, что при  $I = 1$  мА выходит 46.5% тока пучка, а при  $I = 0.5$  мА – 40.7%. А форма зависимости от координаты  $x$  в эксперименте и в расчете практически повторяют друг друга, как видно из рис. 2, при  $z' = 3$  см, т. е. сдвиг составлял 2.5 см:  $z - z' = 2.5$  см. Поэтому скорость ионизации воздуха рассчитывалась по формуле (1) именно с этим сдвигом и с найденными значениями плотности тока пучка. Результаты расчетов представлены на рис. 2б. Видно, что скорость ионизации газа на оси рабочей камеры достигает  $2 \times 10^{16}$  см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>.

Далее проведем расчеты ионного состава плазмы влажного воздуха. Основные расчеты были проведены при скорости ионизации  $Q_{ion} = 10^{16}$  см<sup>-3</sup> · с<sup>-1</sup>. Численное моделирование проводилось на основе кинетической модели ионно-молекулярных процессов, подробно описанной в работе [7]. На рис. 7 представлены относительные концентрации негидратированных положительных и отрицательных ионов в радиационной плазме влажного воздуха в зависимости от относительной влажности. Из представленных результатов видно, что доля негидратированных ионов является заметной только при низкой относительной влажности  $RH \leq 0.1\%$ , а уже при  $RH \geq 1\%$  суммарная доля негидратированных и

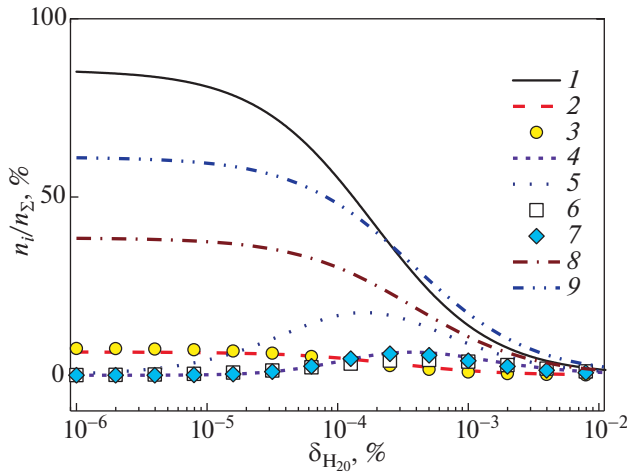


Рис. 7. Концентрации ионов 1 –  $O_4^+$ , 2 –  $NO_2^+$ , 3 –  $NO^+O_2$ , 4 –  $H_3O^+(OH)$ , 5 –  $NO^+(H_2O)$ , 6 –  $H_3O^+$ , 7 –  $O_4^-$ , 8 –  $O_2^-$  при  $Q_{ion} = 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

положительных, и отрицательных ионов становится меньше 10%.

На рис. 8 приведены относительные концентрации положительных  $H^+(H_2O)_n$  (а) и отрицательных  $O_2^-(H_2O)_n$  (б) ионов в радиационной плазме влажного воздуха в зависимости от относительной влажности при постоянной скорости ионизации газа электронным пучком. Видно, что при увеличении относительной влажности происходит рост числа  $n$  в кластерном комплексе (т.е. кластерные ионы “тяжелее”), причем для отрицательных ионов этот процесс начинается значительно раньше (при меньших RH), чем для положительных и, соответственно, при фиксированном значении RH доля отрицательных ионов с высоким  $n$  больше, чем доля положительных ионов. Так, например, при относительной влажности RH = 80% доля ионов  $O_2^-(H_2O)_{12}$  составляет 11–14% в зависимости от скорости ионизации газа, в то время как доля положительных  $H^+(H_2O)_9$  находится на уровне 1%.

На рис. 9 представлены суммарная концентрация положительных и равная ей суммарная концентрация отрицательных ионов, а также суммарные концентрации гидратированных положительных и отрицательных ионов в радиационной плазме влажного воздуха в зависимости от относительной влажности при трех скоростях ионизации газа  $10^{14}$ ,  $10^{15}$  и  $10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Как видно из рис. 9, при постоянной скорости ионизации газа электронным пучком суммарные концентрации положительных и отрицательных ионов практически не меняются при изменении влажности воздуха, а преобладающими ионами при

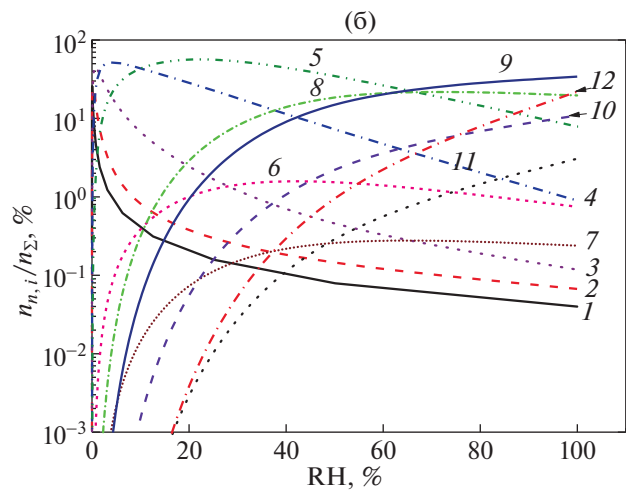
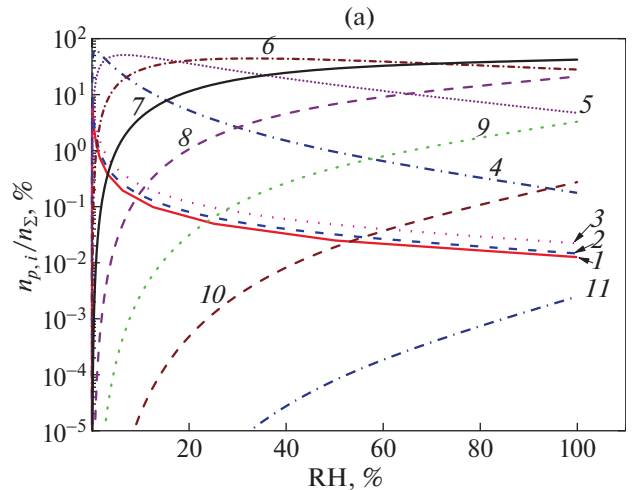
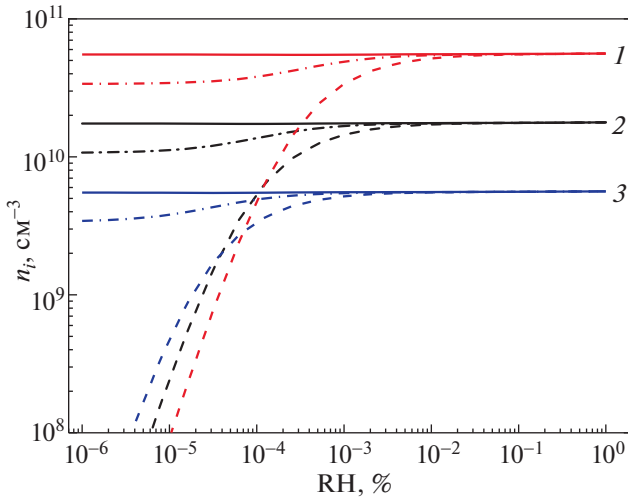


Рис. 8. Концентрации положительных  $H^+(H_2O)_n$  (а) и отрицательных  $O_2^-(H_2O)_n$  (б) ионов в радиационной плазме влажного воздуха при  $Q_{ion} = 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  в зависимости от относительной влажности (цифры над кривой равны значению числа молекул воды в комплексе  $n$ ).

RH > 10% становятся гидратированные комплексные ионы.

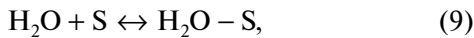
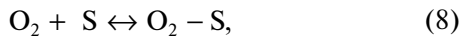
Как видно из рис. 8, в области значений RH > 20%, состав преобладающих ионов меняется незначительно, при этом число молекул в комплексе меняется на 1–2 единицы. Также в этой области, согласно рис. 9, не меняются суммарные концентрации гидратированных комплексных ионов. Поэтому можно сделать вывод, что изменение скорости коррозии и ее максимум при RH ~ 45%, установленный в работе [2], не связаны с изменением сорта гидратированных ионов.

Для установления причин появления отмеченных особенностей коррозии под действием ионизирующего излучения рассмотрим более подробно процесс химической коррозии. Анализ прове-

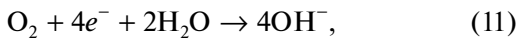
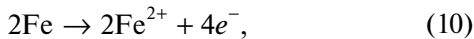


**Рис. 9.** Зависимости от относительной влажности воздуха суммарной концентрации всех ионов одного знака (сплошные кривые), суммарной концентрации положительных гидратированных ионов (штриховые кривые) и суммарной концентрации отрицательных гидратированных ионов (штрих-пунктирные кривые) при скорости ионизации 1 –  $Q_{ion} = 10^{16}$ , 2 –  $10^{15}$  и 3 –  $10^{14} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ .

дем на основе модели Лэнгмюра–Хиншелвуда (Langmuir–Hinshelwood model) [2, 10]. Рассмотрим сначала коррозию только нейтральными молекулами кислорода и паров воды. Процесс коррозии в модели Лэнгмюра–Хиншелвуда описывается как бимолекулярный процесс на поверхности



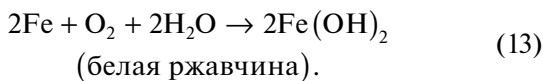
где “S” означает поверхность, с последующим двухстадийным процессом



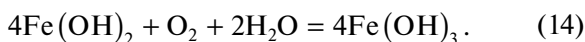
которые можно записать одной формулой



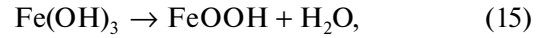
Суммарное уравнение коррозии на первой стадии имеет вид



Под воздействием кислорода воздуха будет происходить дальнейшее окисление железа с образованием гидроксида железа (III) (вторая стадия) по реакции



Гидроксид железа (III) неустойчив и разлагается с выделением воды по следующей реакции:



где FeOOH – бурая ржавчина, конечный продукт коррозии железа в нейтральной среде (pH = 7) [11].

Скорость поглощения кислорода и молекул воды поверхностью описывается уравнениями баланса [2]

$$\frac{d\Theta_{\text{O}_2}}{dt} = k_{a1}(1 - \Theta_{\text{O}_2} - \Theta_{\text{H}_2\text{O}})n_{\text{O}_2} - k_{d1}\Theta_{\text{O}_2}, \quad (16)$$

$$\frac{d\Theta_{\text{H}_2\text{O}}}{dt} = k_{a2}(1 - \Theta_{\text{O}_2} - \Theta_{\text{H}_2\text{O}})n_{\text{H}_2\text{O}} - k_{d2}\Theta_{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $k_{a1}$ ,  $k_{d1}$  – константы скорости прилипания и испарения кислорода и  $k_{a2}$ ,  $k_{d2}$  – молекул воды соответственно,  $n_{\text{O}_2}$  – объемная концентрация кислорода и  $n_{\text{H}_2\text{O}}$  – молекул воды в воздухе,  $\Theta_{\text{O}_2}$  – доля поверхностных сайтов, занятых кислородом и  $\Theta_{\text{H}_2\text{O}}$  – молекулой воды. Плотность железа при нормальных условиях  $\rho_{\text{Fe}} = 7.874 \text{ г/см}^3$ , структура решетки железа – кубическая объемно-центрированная с параметром решетки  $a = 2.866 \text{ \AA}$ . Плотность поверхностных сайтов  $n_s$  зависит от типа грани решетки, для оценок примем, что она определяется выражением

$$n_s = \frac{\rho_{\text{Fe}} a}{2m_{\text{Fe}}} = 1.2 \times 10^{15} \text{ см}^{-2}, \quad (17)$$

где  $m_{\text{Fe}}$  – масса атомов железа. Когда поток молекул на поверхность и с поверхности не сильно отличаются (т. е. при малых значениях коэффициента аккомодации), константы скорости прилипания можно определить, используя кинетический поток молекул на поверхность

$$k_{a1} = \gamma_{\text{O}_2} \frac{v_{th,\text{O}_2}}{4n_s}, \quad k_{a2} = \gamma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{v_{th,\text{H}_2\text{O}}}{4n_s}, \quad (18)$$

где  $\gamma_{\text{O}_2}$  – коэффициент аккомодации (вероятность прилипания) к поверхности железа молекул кислорода и  $\gamma_{\text{H}_2\text{O}}$  – молекул воды,  $v_{th,\text{O}_2}$  – направленная тепловая скорость молекул кислорода и  $v_{th,\text{H}_2\text{O}}$  – воды,

$$v_{th,\text{O}_2} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{O}_2}}}, \quad v_{th,\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_{\text{H}_2\text{O}}}}. \quad (19)$$

Коэффициенты аккомодации обычно составляют величину порядка  $10^{-3}$ – $10^{-4}$ . В стационарном режиме из (16) находим

$$\Theta_{\text{O}_2} = \frac{k_{a1}n_{\text{O}_2}/k_{d1}}{1 + k_{a1}n_{\text{O}_2}/k_{d1} + k_{a2}n_{\text{H}_2\text{O}}/k_{d2}}, \quad (20)$$

$$\Theta_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{k_{a2}n_{\text{H}_2\text{O}}/k_{d2}}{1 + k_{a1}n_{\text{O}_2}/k_{d1} + k_{a2}n_{\text{H}_2\text{O}}/k_{d2}}.$$

Скорость роста ржавчины  $R$  в процессе химической коррозии определяется выражением [2, 10]

$$R = k \Theta_{O_2} \Theta_{H_2O} \equiv k \frac{K_1 K_2 n_{O_2} n_{H_2O}}{(1 + K_1 n_{O_2} + K_2 n_{H_2O})^2}, \quad (21)$$

где  $k$  – константа скорости роста коррозировавшего слоя,  $K_1 = k_{a1}/k_{d1}$ ,  $K_2 = k_{a2}/k_{d2}$ . Окончательно из выражения (21) находим

$$R = \frac{kk_{a1}k_{a2}n_{O_2}n_{H_2O}}{(k_{d1} + k_{a1}n_{O_2} + k_{a2}n_{H_2O}(k_{d1}/k_{d2}))(k_{d2} + k_{a1}n_{O_2}(k_{d2}/k_{d1}) + k_{a2}n_{H_2O})}. \quad (22)$$

Можно ожидать, что в обычных условиях все сайты на поверхности железа будут заняты молекулами воды и кислорода:  $\Theta_{O_2} + \Theta_{H_2O} \approx 1$ . В этом случае можно пренебречь первыми членами в скобках в знаменателе (22) (членами  $k_{d1}$  и  $k_{d2}$ ). Также положим, что  $k_{a1} \approx k_{a2}$ . Теперь, для оценок скорости роста коррозионного слоя из (22), используя (18) и (19), находим

$$R \approx k \frac{\gamma n_{O_2} n_{H_2O}}{(n_{O_2} + \gamma n_{H_2O})^2}, \quad \gamma = \frac{\gamma_{H_2O}}{\gamma_{O_2}} \sqrt{\frac{m_{O_2}}{m_{H_2O}}}. \quad (23)$$

Скорость коррозии в обычных условиях меняется в пределах 50–200 мкм/год [12]. Для оценок положим, что при относительной влажности 95% (она при такой скорости максимальна) скорость роста равна 200 мкм/год. Оценки показывают, что скорость роста коррозионного слоя в атмосфере от относительной влажности воздуха зависит от значения параметра  $\gamma$  и эта зависимость имеет максимум при  $\gamma \approx 8$ , что вполне объяснимо более высоким значением коэффициента аккомодации молекул воды, имеющим постоянный дипольный момент, чем молекул кислорода, имеющих только постоянный квадрупольный момент. При этом константа скорости оказалась равной  $k = 800$  мкм/год.

Теперь рассмотрим коррозию в плазме. В этом случае процесс катодной деполяризации при электрохимической коррозии металлов во влажном воздухе при воздействии внешнего источника ионизации может осуществляться не только молекулами кислорода, но и положительно заряженными ионами  $H_3O^+(H_2O)_n$  [2]



Если эффективность кислорода в качестве деполяризатора достаточно низка, то ион с почти единичной вероятностью приведет к нейтрализации отрицательного заряда электрода. Поток положительных ионов на поверхность в кинетической области определяется выражением

$$J_{k+} = \frac{1}{4} n_+ \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_+}}, \quad (25)$$

где  $n_+$ ,  $m_+$  – концентрация и масса положительных ионов. А в диффузионной области поток ионов определяется выражением

$$J_{d+} = n_+ \frac{\pi^2 D_+}{2R_{sh}}, \quad (26)$$

где  $D_+$  – коэффициент диффузии положительных ионов, который может быть определен по приведенным в табл. 1 подвижностям из соотношения Эйнштейна:  $D_+/\mu_+ = k_B T/e$ ,  $R_{sh}$  – характерный радиус экранирования в неравновесной плазме [13]. Согласно методу равнодоступной поверхности [14], в общем случае поток ионов будет определяться выражением

$$J_+ = (J_{k+}^{-1} + J_{d+}^{-1})^{-1} = n_+ \left( \sqrt{\frac{2\pi m_+}{k_B T}} + \frac{2R_{sh}}{\pi^2 D_+} \right)^{-1}. \quad (27)$$

Эта формула определяет скорость гетерогенных процессов с участием ионов.

В качестве радиуса экранирования в формулах (26) и (27) выступает величина  $1/k_s$  (см. [13]), выражение для определения которой в общем случае приведено в работе [13]. В случае одного преобладающего сорта как положительных, так и отрицательных ионов, оно переходит в следующее выражение:

$$R_{sh} = \left[ \beta_{ii} n_+ \left( \frac{1}{D_+} + \frac{1}{D_-} \right) \right]^{-1/2}, \quad (28)$$

где  $\beta_{ii}$  – коэффициент электрон-ионной рекомбинации,  $D_-$  – коэффициент диффузии отрицательных ионов.

Скорость роста коррозионного слоя под действием потока положительных ионов в итоге определяется выражением

$$R_+ = \frac{1}{2} \frac{\gamma_+ J_+ a}{n_s} \equiv \frac{1}{2} \frac{\gamma_+ n_+ a}{n_s} \left( \sqrt{\frac{2\pi m_+}{k_B T}} + \frac{2R_{sh}}{\pi^2 D_+} \right)^{-1}. \quad (29)$$

В табл. 1 приведены параметры, использованные при расчете скорости роста коррозионного слоя под действием отрицательных гидратированных ионов из выражения (29). Согласно проведенным в настоящем разделе расчетам при скорости ионизации газа  $Q_{ion} \sim 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  и отно-

**Таблица 1.** Параметры для расчета скорости роста коррозионного слоя под действием положительных гидратированных ионов при скорости ионизации газа  $Q_{ion} = 2 \times 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ 

Параметр	Обозначение и единица измерения	Значение
Концентрация положительных ионов	$n_+$ , $\text{см}^{-3}$	$8.0 \times 10^{10}$
Масса иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$	$m_+$ , а.е.м.	145
Подвижность иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$	$\mu_+$ , $\text{см}^2/\text{В с}$	1.95
Коэффициент ион-ионной рекомбинации ионов $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$ и $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_9$	$\beta_{ii}$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$3.17 \times 10^{-6}$
Коэффициент диффузии иона $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$	$D_+$ , $\text{см}^2/\text{с}$	0.0493
Масса иона $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_9$	$m_-$ , а.е.м.	194
Подвижность иона $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_9$	$\mu_-$ , $\text{см}^2/\text{В с}$	2.1
Коэффициент диффузии иона $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_9$	$D_-$ , $\text{см}^2/\text{с}$	0.052
Радиус экранирования (28) [13]	$R_{sh}$ , мкм	3.2
Поток положительных ионов на поверхность железа	$J_+$ , $\text{см}^{-2}\text{с}^{-1}$	$5.4 \times 10^{13}$
Поверхностная плотность атомов железа	$n_s$ , $\text{см}^{-2}$	$1.20 \times 10^{15}$
Параметр решетки	$a$ , Å	2.87
Вероятность нейтрализации положительным ионом отрицательного заряда электрода	$\gamma_+$	1
Скорость роста коррозионного слоя (29)	$R_+$ , $\text{см}/\text{с}$	$6.4 \times 10^{-10}$
Масса положительных ионов, достигших поверхности за 20 мин	$\Delta m_+$ , $\text{мг}/\text{см}^2$	0.016

сительной влажности  $RH > 20\%$ , основными положительными ионами являются ионы  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_6$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$  и  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_8$ , а преобладающим сортом отрицательных ионов являются ионы  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_5$  и  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_9$  (см. рис. 8). Поэтому расчеты проведены для ионов  $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_7$  и  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_9$ , поскольку как подвижности (коэффициенты диффузии), так и коэффициенты ион-ионной рекомбинации для всех названных ионов весьма близки.

Как видно из табл. 1, прирост массы пластины железа за счет потока положительных ионов за 20 минут оказывается на порядок, меньше наблюдаемых в эксперименте (см. рис. 5). Но нужно отметить, что в приведенных выше оценках не учитывалось формирование слоя амбиполярной диффузии около пластины, поскольку подвижности отрицательных и положительных ионов близки друг к другу. Но вблизи пластины скорость гибели электронов вследствие ухода на нее может превысить скорость гибели в процессе трехтельного прилипания к молекулам кислорода. Согласно работе [15], условие преобладания потока электронов над потоком отрицательных ионов на стенку (условие формирования слоя ам-

биполярной диффузии, в котором диффузионный и дрейфовый потоки более подвижных электронов или ионов примерно равны друг другу) имеет вид:

$$Q_{ion} \gg Q_{ion,cr} = \frac{1}{\beta_{ii}} \left( \frac{\mu_- v_a}{\mu_e} \right)^2, \quad (30)$$

где  $v_a$  – частота трехтельного прилипания электронов,  $\beta_{ii}$  – коэффициент ион-ионной рекомбинации,  $\mu_-$ ,  $\mu_e$  – подвижности отрицательных ионов и электронов. Расчеты с использованием программы BOLSIG+ [16] с сечениями из работ [17, 18] показали, что коэффициент диффузии электронов в воздухе при атмосферном давлении и при приведенной напряженности электрического поля  $E/n = 0.1$  Тд ( $n$  – полная концентрация молекул воздуха) равна  $D_e = 460 \text{ см}^2/\text{с}$  (подвижность  $\mu_e = 1.43 \times 10^4 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$ ). За характерное время процесса трехтельного прилипания электронов, основного канала их гибели в объемной плазме, равного при атмосферном давлении в воздухе  $\tau_a = 1/v_a = 18 \text{ нс}$  ( $v_a \approx 5.5 \times 10^7 \cdot \text{с}^{-1}$ ), они успевают пройти расстояние  $R_a = \sqrt{2D_e \tau_a} \approx 40 \text{ мкм}$ , что значительно превышает как дебаевский радиус экранирования, так и радиус

экранирования (24). Из (30) находим, что  $Q_{ion,cr} \approx 10^{13} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ , поэтому при  $Q_{ion} \approx 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$  в наших экспериментах слой амбиполярной диффузии около исследуемой пластины железа будет формироваться. В этом слое, в котором плотности носителей заряда отрицательного знака будут сильно подавлены, основным каналом гибели положительных ионов будет их уход на стенку. Следовательно поток положительных ионов составит величину порядка  $Q_{ion} R_a \approx 8 \times 10^{13} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ , что почти в два раза превышает поток ионов, приведенный в табл. 1. Это показывает необходимость более точных расчетов потока ионов с использованием уравнений баланса с учетом процессов перезарядки и конверсии ионов.

Отметим, что измерения температуры потока на выходе из рабочей камеры показали, что температура воздуха отличается от комнатной только на 3 К, что говорит о слабом нагреве газа в рабочей камере. Оценки показывают, что число Релея в условиях проводимых экспериментов даже при градиенте 1 К/см равно  $2 \times 10^5$ , поэтому перенос тепла в рабочей камере происходит в режиме свободной конвекции, что совместно с выносом тепла прокачиваемым газом объясняет пренебрежимо малый нагрев газа в рабочей камере.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведены экспериментальные исследования скорости коррозии образцов железа, помещенных в химически активную плазму влажного воздуха, генерируемую пучком быстрых электронов как имитатором радиоактивного излучения продуктов распада отработавшего ядерного топлива в зависимости от величины относительной влажности. Обнаружено, что радиоактивное  $\beta$ -излучение (поток быстрых электронов) значительно интенсифицирует коррозию железа в рабочей газовой среде, в которой одновременно присутствуют кислород и пары воды. Установлено, что скорость коррозии в условиях радиоактивного облучения резко возрастает, когда относительная влажность воздуха превышает  $RH > 10\%$ . Существование “критической” влажности воздуха  $RH \sim 60\%$  для скорости коррозии железа в атмосферных условиях (в отсутствие радиации) хорошо известно [19] и объясняется сменой механизма коррозии с химического на электрохимический при образовании сплошной пленки воды на поверхности металла. При относительной влажности  $RH \sim 10\%$  сплошные пленки воды на поверхности металла не образуются, поэтому увеличение скорости коррозии в этих условиях имеет другую природу. В работе [1] было показано, что воздействие быстрых электронов на процессы коррозии металлов в парогазовой среде происходит через радиолиз этой среды, а не

через активацию электронами поверхности металла. Механизм этого воздействия до настоящего времени остается невыясненным. Численные расчеты состава радиационной плазмы влажного воздуха атмосферного давления, выполненные в настоящей работе, свидетельствуют о том, что основными ионами при относительной влажности  $RH > 10\%$  являются гидратированные ионные кластеры  $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$  и  $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$  с  $n = 6-8$  для положительных и  $n = 9-12$  для отрицательных ионов. Тесная корреляция между поведением скорости коррозии и составом гидратированных ионов в плазме влажного воздуха дает основание предположить, что в плазмохимическом механизме радиационной коррозии железа важную роль могут играть кластерные гидратированные ионы обоих знаков. Численное моделирование процесса коррозии на основе модели Ленгмюра–Хиншелвуда показало, что гидратированные ионы заметно повышают скорость коррозии, однако для достижения количественного совпадения результатов моделирования с экспериментальными данными необходимы более точные расчеты потоков ионов с учетом процессов конверсии и перезарядки.

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. *Lapuerta S., Bererd N., Moncoffre N., Millard-Pinard N., Jaffrezic H., Crusset D., Feron D.* // J. Nuclear Materials. 2008. V. 375. P. 80.
3. *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.
4. *Cason C., Perkins J., Werkheiser A., Duderstadt J.* // AIAA. 1977. Paper № 77. P. 65.
5. *Томашов Н.Д., Чернова Г.П.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы. М.: Металлургия, 1986. С. 359.
6. *Phipps P.V.P., Rice D.W.* // ACS Symp. Ser. 1979. V. 89. P. 235.
7. *Филиппов А.В., Дербенев И.Н., Дятко Н.А., Куркин С.А., Лопанцева Г.Б., Паль А.Ф., Старостин А.Н.* // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 293.
8. *Стародубцев С.В., Романов А.М.* Прохождение заряженных частиц через вещество, Ташкент: Изд-во АН Узбекской ССР, 1962.
9. *Журавлев Б.В., Напартович А.П., Паль А.Ф., Пичугин В.В., Родин А.В., Старостин А.Н., Таран Т.В., Таран М.Д., Филиппов А.В.* // Физика плазмы. 1988. Т. 14. С. 233.
10. *Petukhov A.V.* // Chemical Phys. Lett. 1997. V. 277. P. 539.

11. Савенкова И.В., Фатьянова Е.А. Коррозия металлов. Методы защиты металлов от коррозии: методические указания по выполнению лабораторной работы и для самостоятельной работы студентов технических специальностей. Курск: Юго-Зап. гос. ун-т, 2013. С. 22.
12. Pourbaix M., Pourbaix A. // Corrosion. 1989. V. 45. P. 71.
13. Филиппов А.В., Дербенев И.Н., Куркин С.А. // ЖЭТФ. 2017. Т. 152. С. 1131.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. С. 502.
15. Паль А.Ф., Старостин А.Н., Филиппов А.В. // Физика плазмы. 2001. Т. 27. С. 155.
16. Hagelaar G.J., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. Technol. 2005. V. 14 (4). P. 722.
17. Pancheshnyi S., Biagi S.F., Bordage M.C., Hagelaar G.J.M., Morgan W.L., Phelps A.V., Pitchford L.C. // Chem. Phys. 2012. V. 389. P. 148.
18. Pitchford L.C., Alves L.L., Bartschat K., Biagi S.F., Bordage M.C., Bray I., Pancheshnyi S. // Plasma Processes Polymers. 2017. V. 14. P. 1600098.
19. Улиг Г., Ревви Р. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1989.