

УДК: 54-724

DOI: 10.17223/24135542/3/8

**А.В. Мостовщиков, А.П. Ильин, И.С. Егоров, А.С. Шарафутдинова**

*Томский политехнический университет (г. Томск, Россия)*

## **Изменение термохимических параметров нано- и микророшков железа после облучения потокком ускоренных электронов**

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ  
(проект № 15-03-05385, проект № 16-32-00287).

*Исследовано влияние низкоэнергетического электронного пучка с энергией 360 кэВ на изменение параметров химической активности микро- и нанорошков железа при нагревании в воздухе. С помощью метода дифференциального термического анализа установлено, что после воздействия электронного пучка происходило повышение температуры начала окисления порошков железа на ~30°C. Таким образом, воздействие электронного пучка с энергией 360 кэВ на порошки железа приводит к повышению их термической устойчивости к окислению в воздухе, но не влияет на другие параметры их химической активности. Вероятно, действие потока ускоренных электронов приводит к десорбции и удалению связанной воды с поверхности частиц железа, что понижает концентрацию основного окислителя железа – подвижных протонов.*

**Ключевые слова:** *нанопорошок железа; микронный порошок железа; электронный пучок; параметры химической активности; пиротехнические смеси; порошковая металлургия.*

При переводе металлов в дисперсное состояние наблюдается изменение свойств материала в сравнении с массивным состоянием. С переходом в наноразмерное состояние проявляются новые свойства, например запасание нанопорошками энергии [1]. При этом запасенная энергия связана с энергией поверхности наночастиц, также энергия может запасаться в их структуре [2]. Запасенная поверхностью энергия ограничена устойчивостью наночастиц: если диаметр частицы меньше 30 нм, то такие частицы невозможно стабилизировать в воздухе. На основе экспериментальных результатов по снижению толщины защитной пленки при уменьшении диаметра частиц сделано предположение о существовании двойного электрического слоя, обладающего псевдоемкостью [3].

Порошки железа широко используются в порошковых технологиях [4]: в порошковой металлургии, в технологиях 3D печати, а также в качестве компонента пиротехнических смесей [5]. Развитие и распространение ресурсоэффективных и энергосберегающих технологий требует создания порошковых материалов, устойчивых к окислению в воздухе [6, 7]. Одним из возможных путей решения этой проблемы является высокоэнергетиче-

ское воздействие на порошковые материалы [1, 8, 9], в частности облучение высокоэнергетическими потоками электронов. Такое воздействие приводит к существенному изменению физико-химических свойств нанопорошков металлов. Подобное изменение свойств объяснено процессами накопления положительного заряда металлической части частицы внутри изолирующей оксидно-гидроксидной оболочки и релаксации зарядов при нагревании [1]. В работе [1] температура образцов при облучении не контролировалась, в то время как использовался высокоэнергетический электронный пучок с энергией 4 МэВ. Предположительно в экспериментах [Там же] при облучении электронами происходил разогрев нанопорошков, что влияло на величину теплового эффекта.

Целью настоящей работы являлось установление закономерностей влияния облучения низкоэнергетическим электронным пучком с энергией 360 кэВ на параметры химической активности микро- и нанопорошков железа при нагревании.

### Методики экспериментов

Для облучения порошков железа использовали поток ускоренных электронов с кинетической энергией  $\sim 360$  кэВ. В качестве источника электронов использовали импульсный электронный ускоритель АСТРА-М [10], разработанный в Томском политехническом университете для проведения прикладных исследований [11, 12] и для применения в радиационных технологиях [13].

На рис. 1 представлена схема проведения эксперимента по облучению микро- и нанопорошков железа.

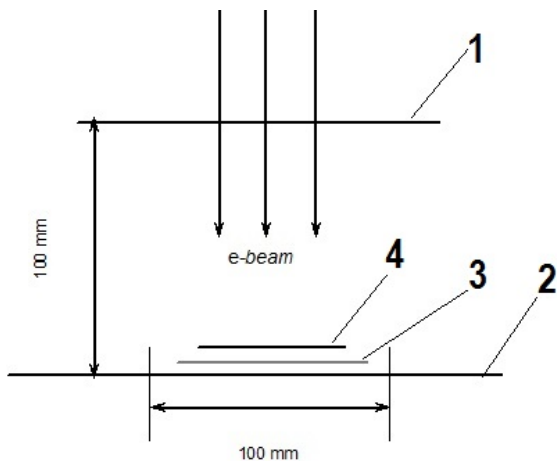


Рис. 1. Схема проведения эксперимента:  
1 – выпускное окно ускорителя электронов;  
2 – экспериментальный стол; 3 – дозиметрическая пленка; 4 – образец

Образец облучаемого порошка 4 располагали на экспериментальном столе 2 на расстоянии 100 мм от плоскости выпускного окна ускорителя 1. Для заданного расстояния с помощью дозиметрической плёнки было установлено, что неоднородность распределения поглощённой дозы по сечению не превышает 5% для диаметра 100 мм по оси выпускного окна за 10 импульсов тока электронного пучка. Для проведения экспериментов порошок железа (100 мг) помещали в конверт из алюминиевой фольги толщиной 5 мкм с линейными размерами 5x3 см и толщиной свернутого конверта 15 мкм, что контролировали микрометром путем измерения толщины конверта в нескольких точках. Длина пробега электрона в алюминиевой фольге при 350 кэВ составляет 50 мкм, следовательно, образцы облучались «на прострел». Экспозиционную дозу регулировали количеством импульсов электронного пучка. Частота следования импульсов составляла 1 Гц. Температуру поверхности конверта с образцом контролировали с помощью тепловизора (Fluke TiR10). При облучении образца его температура не превышала 40°C.

С помощью диагностического оборудования ускорителя [12, 13] была проведена оценка скорости набора поглощённой дозы в пробе порошка за определенное число импульсов электронного пучка. Длительность импульса электронного пучка, инжектированного в атмосферу, составляла ~ 100 нс. Усредненное по времени значение плотности мощности энергии электронного пучка составляло ~4 Вт/см<sup>2</sup>.

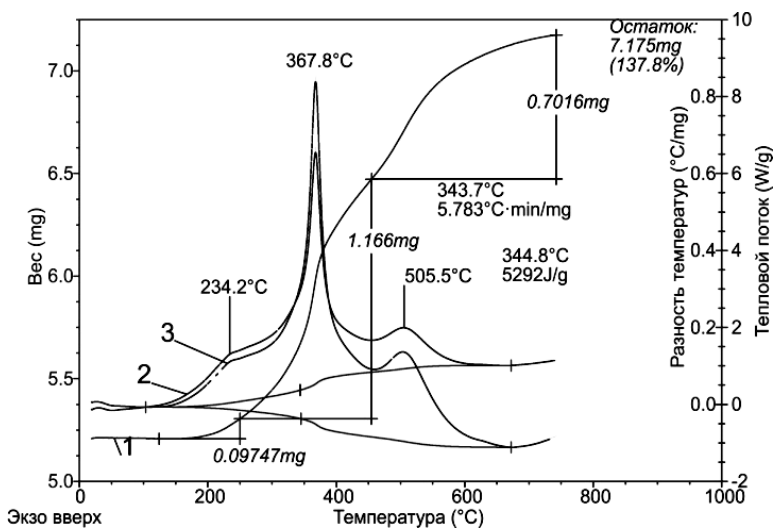
С помощью калориметрического способа установлено, что за 50 импульсов электронного пучка в образце выделялось ~3,5 Дж, что соответствует поглощённой дозе ~13 кГр. Учитывая соотношение массовых толщин конверта и помещённого в него образца порошка, поглощённая доза в порошке железа составляла порядка 35% от поглощённой дозы всем образцом. Таким образом, поглощённая образцом порошком железа доза после 50 импульсов составила ~4,5 кГр. Для определения закономерностей изменения термохимических параметров после облучения образцов доза облучения варьировалась от 1,8 до 54,0 кГр.

Параметры химической активности облученных порошков определяли с помощью метода дифференциального термического анализа [14] (ДТА) в Научно-аналитическом центре Томского политехнического университета (термоанализатор STD Q600) по изменению величины удельного экзотермического эффекта при окислении образца в воздухе. Точность измерения температуры составляла  $1 \cdot 10^{-3}$ °C, величины массы навески –  $1 \cdot 10^{-4}$  мг, эталон –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для определения параметров активности порошковых материалов использование метода ДТА позволяет более точно оценить энергетическое состояние частиц, чем дифракционные методы анализа [15–17].

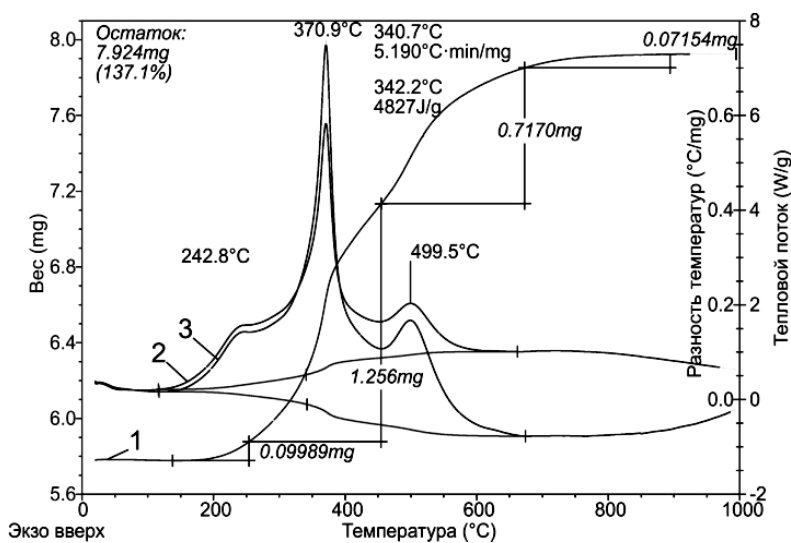
### **Результаты экспериментов**

На рис. 1 представлены результаты дифференциального термического анализа исходного нанопорошка железа (рис. 1, а) и нанопорошка железа,

подвергнутого облучению при максимальной поглощенной дозе 54,0 кГр (рис. 2, а). Зависимость массы от температуры обозначена цифрой 1, тепловой эффект – 2, тепловой поток – 3.



*a*



*б*

Рис. 1. Термограммы нанопорошка железа: до облучения (а); после облучения (б), поглощенная доза 54,0 кГр

Согласно данным термического анализа (см. рис. 1), после облучения тепловой эффект окисления нанопоpошка железа в воздухе уменьшился незначительно (~8%), степень окисленности практически не изменилась: изменение составляет менее 1%. В то же время температура начала окисления увеличилась на ~30°C, что свидетельствует о положительном влиянии электронного пучка на рост термической устойчивости нанопоpошка железа к окислению в воздухе. В табл. 1 приведены результаты дифференциального термического анализа нанопоpошка железа при увеличении поглощенной дозы облучения.

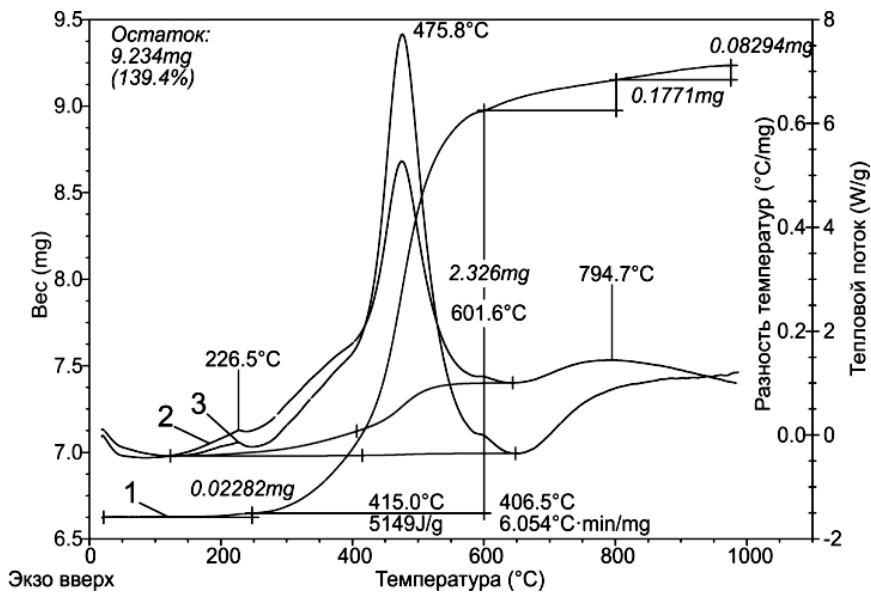
Таблица 1  
Параметры химической активности нанопоpошка железа

№	Поглощенная доза, кГр	Удельный тепловой эффект, Дж/г	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С
1	0	5292	37,8	150
2	1,8	4971	35,8	100
3	3,6	4067	37,1	150
4	7,2	4586	36,9	170
5	10,8	4509	35,9	170
6	18,0	4400	35,6	170
7	27,0	4766	37,1	170
8	36,0	4496	37,9	170
9	45,0	4512	37,2	170
10	54,0	4827	37,1	180

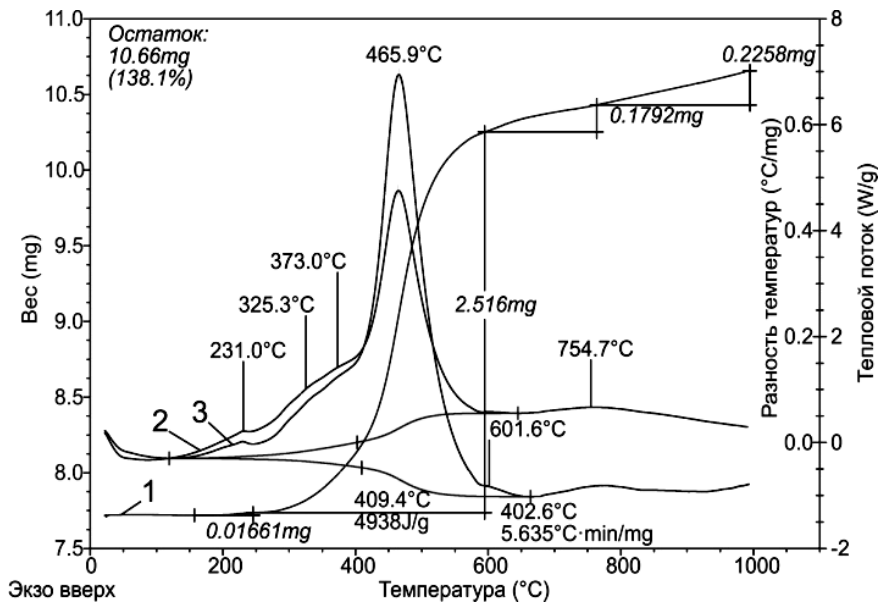
Согласно экспериментальным данным (см. табл. 1), степень окисленности при увеличении поглощенной дозы практически не менялась, что свидетельствует, в целом, о химической стабильности облученного образца. Удельный тепловой эффект окисления нанопоpошка железа после облучения снижался: его максимальное изменение (образец № 3) составляло ~23%.

На рис. 2 представлены результаты дифференциального термического анализа исходного микронного поpошка железа (рис. 2, а) и микронного поpошка железа, подвергнутого облучению при максимальной поглощенной дозе 54,0 кГр (рис. 2, б).

Согласно данным термического анализа (рис. 2), после облучения тепловой эффект окисления микронного поpошка железа в воздухе уменьшился незначительно (~4%), степень окисленности практически не изменилась (1,3%). В то же время температура начала окисления (как и для облученного нанопоpошка железа) увеличилась на ~30°C, что свидетельствует об увеличении термической устойчивости микронного поpошка железа к окислению в воздухе после облучения. В табл. 2 приведены результаты дифференциального термического анализа микронного поpошка железа при увеличении поглощенной дозы облучения.



a



б

Рис. 2. Термограммы микронного порошка железа: до облучения (а); после облучения (б), поглощенная доза 54,0 кГр

**Параметры химической активности микронного порошка железа**

№	Поглощенная доза, кГр	Удельный тепловой эффект, Дж/г	Степень окисленности, %	Температура начала окисления, °С
1	0	5149	39,4	180
2	1,8	4954	38,7	200
3	3,6	4181	38,6	200
4	7,2	5169	40,7	200
5	10,8	5071	40,3	200
6	18,0	5339	39,0	220
7	27,0	4546	37,8	200
8	36,0	4705	38,2	220
9	45,0	4863	38,6	210
10	54,0	4938	38,1	210

Согласно данным термического анализа (см. табл. 2), степень окисленности при увеличении поглощенной дозы менялась незначительно, что свидетельствует, в целом, о химической стабильности облученного образца. Удельный тепловой эффект окисления нанопорошка железа после облучения в основном снижался, его максимальное изменение (образец № 3) составляло ~18%. Для образца № 6 происходило незначительное увеличение удельного теплового эффекта окисления (на ~3%), что указывает на запасание в образце энергии при действии электронного пучка. Подобный эффект был ранее обнаружен для нанопорошка железа при облучении потоком ускоренных электронов с энергией 4 МэВ [1]. Данный результат не является экспериментальной ошибкой, так как погрешность измерений температуры и теплового эффекта термоанализатора много меньше изменения полученных величин удельного теплового эффекта и температуры начала окисления.

**Заключение**

Установлено, что воздействие потока ускоренных электронов с энергией 360 кэВ на микро- и нанопорошки железа приводит к увеличению температуры начала окисления в обоих случаях примерно на 30°С. В то же время степень окисленности облученных порошков при нагревании до 1 000°С меняется незначительно (~1%). Таким образом, модифицирование микро- и нанопорошков железа с помощью электронного пучка позволяет повысить их термическую устойчивость к окислению (увеличить температуру начала окисления) без ухудшения свойств порошков. Вероятно, действие потока ускоренных электронов приводит к десорбции и удалению связанной воды с поверхности частиц железа, что понижает концентрацию основного окислителя железа – подвижных протонов. Это подтверждается

понижением теплового эффекта окисления порошков в воздухе, а также повышением температуры начала окисления.

### *Литература*

1. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В. Повышение запасенной энергии в нанопорошках металлов // Журнал технической физики. 2012. Т. 82, вып. 8. С. 140–142.
2. Ильин А.П., Роот Л.О., Мостовщиков А.В., Дитц А.А. Энергетика малых металлических частиц // Известия вузов. Физика. 2011. № 11 (3). С. 336–342.
3. Hauffe K. Reactions in and on solids. US : Atomic Energy Commission, Division of Technical Information. 1962.
4. Gromov A.A., Teipel U. Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications, Wiley-VCH. Weinheim, 2014.
5. Ellern H. Military and Civilian Pyrotechnics. Chemical Publisher, 1968.
6. Khabas T.A. Solid-phase synthesis and sintering in oxide-metal mixtures of highly dispersed powders // Glass and Ceramics. 2002. Vol. 59. P. 404–408.
7. Коршунов А.В. Кинетика окисления электровзрывного нанопорошка железа при нагревании в воздухе // Химическая физика. 2012. Т. 31, № 5. С. 27–35.
8. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Егоров И.С., Захарова М.А. Изменение термохимических параметров нанопорошка алюминия после облучения потоком ускоренных электронов // Вестник Томского государственного университета. Химия. 2015. № 2. С. 6–13.
9. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Чумерин П.Ю., Юшков Ю.Г., Ваулин В.А., Алексеев Б.А. Влияние СВЧ-излучения на термическую стабильность нанопорошка алюминия // Письма в ЖТФ. 2016. Т. 42, вып. 7. С. 17–22.
10. Egorov I., Esipov V., Remnev G., Kaikanov M., Lukonin E., Poloskov A. A high-repetition rate pulsed electron accelerator // Proceedings of the 2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, IPMHVC 2012. 2012. С. 716–719.
11. Кайканов М.И., Ремнев Г.Е., Юдина Н.В., Егоров И.С., Лоскутова Ю.В. Исследование реологических свойств нефти при облучении импульсным сильноточным электронным пучком // Известия вузов. Физика. 2012. Т. 55, № 6–2. С. 37–41.
12. Ремнев Г.Е., Степанов А.В., Войно Д.А., Егоров И.С., Кайканов М.И., Маслов А.С., Меринова Л.Р., Попов А.В., Сярг Б.А., Шиян Л.Н. Очистка и стерилизация промышленно-бытовых сточных вод импульсным электронным пучком наносекундной длительности // Ядерная и радиационная физика. 8-я Международная конференция: доклады. Институт ядерной физики Национального ядерного центра Республики Казахстан / отв. ред. К.К. Кадыржанов. 2011. С. 506–509.
13. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Kolokolov D.Yu., Merinova L.R., Remnev G.E., Sazonov R.V., Stepanov A.V., Voyno D.A., Maslov A.S., Siarg B.A. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup // Известия высших учебных заведений. Физика. 2012. Т. 55, № 10/3. С. 61–64.
14. Wendlandt W.W. Thermal Methods of Analysis. NY : John Wiley & Sons, 1974.
15. Мостовщиков А.В., Ильин А.П., Захарова М.А. Запасание энергии нанопорошком алюминия в напряженно-деформированном состоянии кристаллической решетки // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327, № 2. С. 77–80.
16. Ильин А.П., Тимченко Н.А., Мостовщиков А.В., Роот Л.О., Звягинцева Е.С., Галимов Р.М. Изучение зарождения, роста и формирования AlN при горении в воздухе нанопорошка алюминия с использованием синхротронного излучения // Известия вузов. Физика. 2011. № 11 (3). С. 307–311.



17. Ильин А.П., Мостовщиков А.В., Тимченко Н.А. Изучение последовательности фазообразования при горении прессованного нанопорошка алюминия в воздухе с применением синхротронного излучения // Физика горения и взрыва. 2013. Т. 49, № 3. С. 72–76.

**Авторский коллектив:**

**Мостовщиков Андрей Владимирович** – канд. техн. наук, инженер кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: pasembellum@mail.ru

**Ильин Александр Петрович** – доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

**Егоров Иван Сергеевич** – канд. техн. наук, младший научный сотрудник лаборатории пучково-плазменных технологий Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

**Шарафутдинова Анастасия Сергеевна** – магистрант кафедры общей химии и химической технологии Томского политехнического университета (г. Томск, Россия). E-mail: genchem@mail.ru

---

*Tomsk State University Journal of Chemistry*, 2016, 1 (3), 79-89. DOI: 10.17223/24135542/3/8

---

**A.V. Mostovshchikov, A.P. Ilyin, I.S. Egorov, A.S. Sharafutdinova**

*Tomsk Polytechnic University (Tomsk, Russia)*

**The modification of thermochemical parameters of iron nano- and micropowder after irradiation by accelerated electron beam**

*Changing of material properties can be observed after converting metals from massive to dispersed aggregation. Some new properties are revealed for nanosized powders, an energy storage. The value of total stored energy connected with the surface energy of nanoparticles as well as the energy stored in the particles structure.*

*The powders of iron are widely used for powder metallurgy, for 3D printing and as a component of pyrotechnic mixtures. The development and propagation of resource-efficient and energy-efficient technologies requires the creation of powder materials, which are resistant to oxidation in air. One of proposal decision for described issues is a high-energy irradiation of powder materials. High energy irradiation by electron beams causes significant changes in physicochemical properties of metal nanopowders. The high-energy electron beam (4 MeV) was used in while the powder heating was not being under control. The heating of the powder by irradiation changed the heat effect presumably. The changes of properties can be explained by accumulation of positive charge inside the metal particle insulated by oxide-hydroxide coating and relaxation of charges when heated.*

*The purpose of the current research is a studying of influence of regularities of electron beam (360 keV) irradiation on to thermochemical properties of iron micro and nanopowders when heated in the air.*

*It was determined that the electron beam irradiation (360 keV) of micro- and nanopowders provides the initial oxidation temperature increasing at 30 degrees for both of powders. For the same time the oxidation rate changes a little (~1%) during the heating of powders up to 1000°C. This way the modification of iron micro- and nanopowders by electron beam irradiation provides increasing of their thermal oxidation resistance (the initial oxidation temperature increasing) without any degradation of chemical activity parameters.*

**Keywords:** *electron beam; powder metallurgy; iron powder; powder materials; nanopowder; sintering aids.*

### *References*

1. Il'in A.P., Root L.O., Mostovshchikov A.V., The Rise of Energy Accumulated in Metal Nanopowders *Techn. Phys.* 2012. Vol. 82. Is. 8. pp. 1178-1180.
2. Il'in A.P., Root L.O., Mostovshchikov A.V. Energetika mal'kikh metallicheskiykh chastits [Energy of small metal particles] *Russian Phys.* 2011. J. Is. 11 (3). pp. 336-342
3. Hauffe K., Reactions in and on solids, U.S. Atomic Energy Commission, Division of Technical Information. 1962.
4. Gromov A.A., Teipel U., Metal Nanopowders: Production, Characterization, and Energetic Applications, Wiley-VCH, Weinheim. 2014.
5. Ellern H., Military and Civilian Pyrotechnics, Chemical Publisher 1968.
6. Khabas T.A., Solid-phase synthesis and sintering in oxide-metal mixtures of highly dispersed powders *Glass and Ceramics.* 2002. Vol. 59. pp. 404-408.
7. Korshunov A. V. Kinetics of the oxidation of an electroexplosion iron nanopowder during heating in air *Rus. J. Phys. Chem.* 2012 Vol. 31. Is. 5. pp. 27-35.
8. Mostovshchikov A.V., Ilyin A.P., Egorov I.S., Zakharova M.A. The modification of thermochemical parameters of aluminum nanopowder after irradiation by accelerated electron beam *Tomsk State University J. of Chem.* 2015 Is. 2. pp. 6-13
9. Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Chumerin P.Yu., Yushkov Yu.G., Vaulin V.A., Alekseev B.A., The Influence of Microwave Radiation on the Thermal Stability of Aluminum Nanopowder, *Tech. Phys. Lett.* 2016. Vol. 42 Is. 7. pp. 344-346.
10. Egorov I., Esipov V., Remnev G., Kaikanov M., Lukonin E., Poloskov A. A high-repetition rate pulsed electron accelerator *Proceedings of the 2012 IEEE International Power Modulator and High Voltage Conference, IPMHVC 2012.* 2012. pp. 716-719.
11. Kaykanov M.I., Remnev G.E., Yudina N.V., Egorov I.S., Loskutova Yu.V. Issledovanie reologicheskikh svoystv nefi pri obluchenii impulsnym silnotochnym elektronnym puchkom [The study of the rheological properties of oil by irradiating a pulsed high-current electron beam] *Russian Phys. J.* 2012. Vol. 55 Is. 6-2 pp. 37-41.
12. Remnev G.V., Stepanov A.V., Voyno D.A., Egorov I.S., Kaykanov M.I., Maslov A.S., Merinova L.R., Popov A.V., Syarg B.A., Shiyan L.N. Ochistka i sterilizatsiya promyshlenno-bytovykh stochnykh vod impulsnym elektronnym puchkom nanosekundnoy dlitelnosti [Cleaning and sterilization of industrial and domestic wastewater by pulsed electron beam of nanosecond duration] *Nuclear and radiation physics. 8th international conference: reports. Institute of nuclear physics of Kazakhstan national nuclear center / ed. Kadyrzhanov K.K.* 2011. pp. 506-509.
13. Egorov I.S., Kaikanov M.I., Kolokolov D.Yu., Merinova L.R., Remnev G.E., Sazonov R.V., Stepanov A.V., Voyno D.A., Maslov A.S., Siarg B.A. Treatment of industrial and household waste water with the pulse electron accelerator-based setup *Izvestia of higher educational institutions. Physics.* 2012. Vol. 55. Is. 10/3. pp. 61-64.
14. Wendlandt W.W. *Thermal Methods of Analysis.* NY, John Wiley & Sons. 1974.
15. Mostovshchikov A.V. Storage of energy by the nanopowder of aluminium in the stress-strain state of the crystal lattice / Mostovshchikov A.V., Il'in A.P., Zakharova M.A. *Tomsk Politechnic University J. Engineering of georesources.* 2016. Vol. 327. Is. 2. pp. 77-80.
16. Il'in A.P., The study of the origin, growth and formation of AlN during combustion in air of aluminum nanopowder with the use of synchrotron radiation / Il'in A.P., N.A. Timchenko Mostovshchikov A.V., Root L.O., Zvyagintseva E.S., Galimov R.M. *Izvestia of HEI's. Physics.* 2011. Is. 11 (3). pp. 307-311.
17. Mostovshchikov A.V., and Timchenko N.A., Phase Formation Sequence in Combustion of Pressed Aluminum Nanopowder in Air Studied by Synchrotron Radiation, *Combust. Explo. Shock.* 2013. Vol. 49. Is. 3. pp. 72-76.

**Information about authors:**

**Mostovshchikov Andrei V.**, PhD in Material Science, Engineer, Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University.

**Ilyin Aleksandr P.**, Dr., Prof., Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University.

**Egorov Ivan S.**, PhD in Pulsed Power, Junior Researcher, Laboratory of beam and plasma technologies, Tomsk Polytechnic University.

**Sharafutdinova Anastasia S.**, Master student, Department of general chemistry and chemical technology, Tomsk Polytechnic University.