

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА $AlCuNiCoCrFe$, ФОРМИРУЮЩЕГОСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ СОВМЕСТНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ВЗРЫВА ПРОВОЛОЧЕК

К.В. Сулиз, А.В. Первигов

ФГБУН «Институт физики прочности и материаловедения СО РАН»

634055, Россия, Томск, просп. Академический, 2/4

konstantin.suliz@gmail.com, pervikov@list.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.851

Аннотация: В данной работе впервые методом совместного электрического взрыва проволочек металлов Al , Cu , Ni и сплавов $20X80H$, $29HK$ в атмосфере аргона были получены образцы наночастиц многокомпонентного сплава $AlCuNiCoCrFe$. В качестве базового режима взрыва проволочек был выбран режим, близкий к согласованному, что позволило минимизировать влияние энергии дуговой стадии разряда на структурно-фазовое состояние формирующихся наночастиц. Показано, что полученные образцы представлены сферическими частицами с размерами от 15 до 500 нм. Среднечисленный размер наночастиц полученных образцов варьируется от 40 до 58 нм. Распределение частиц по размерам описывается нормально-логарифмическим законом, кристаллическая структура частиц соответствует твердым растворам замещения с ОЦК и/или ГЦК кристаллической решеткой. Увеличение содержания Al в продуктах взрыва приводит к увеличению содержания в образцах фазы с ОЦК решеткой, тогда как увеличение содержания Cu – к увеличению фазы с ГЦК решеткой. Полученные образцы могут быть использованы электрокатализе.

Ключевые слова: наночастицы, высокоэнтропийные сплавы, структурно-фазовое состояние, электрический взрыв, ток, напряжение, порошок.

1. Введение

Порошки на основе наночастиц многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов являются актуальным объектом фундаментальных и прикладных исследований, что обусловлено возможностью получения материалов с новыми или улучшенными свойствами [1]. Получение порошков на основе многокомпонентных наночастиц металлов традиционными методами «мокрой химии» затруднено из-за сложности контроля состава частиц [2]. В этой связи, предпочтение в области разработки новых методов получения многокомпонентных наночастиц отдается методам, основанным на быстропротекающих процессах с высокими скоростями охлаждения наночастиц [1]. Высокие скорости охлаждения наночастиц позволяют ограничить сегрегацию металлов, что является необходимым условием стабилизации высокоэнтропийных состояний, обладающих синергетическим эффектом [3].

Получение многокомпонентных наночастиц металлов в условиях высоких скоростей охлаждения ($\sim 10^7$ К/с) может быть реализовано в результате совместного электрического взрыва проволочек (ЭВП)

различных металлов/сплавов [4-7]. Электрический взрыв проволочек реализуется в результате прохождения импульса тока с плотностью 10^7 - 10^8 А/см² [8]. При импульсном нагреве металл/сплав переходит в двухфазное состояние «кластеры жидкого металла + слабоионизованная плазма» [9,10]. Последующее охлаждение двухфазной системы приводит к формированию порошков на основе наночастиц [11].

Основной задачей при получении наночастиц сплавов методом ЭВП является обеспечение условий взрыва, при которых происходит полная коагуляция/коалесценция кластеров различных металлов/сплавов, приводящая к однородному распределению металлов в объеме формирующейся наночастицы [12]. Поскольку используемые проволочки имеют различные диаметры и удельные электрические сопротивления, это обуславливает различные скорости нагрева и значения энергий, вводимых к моменту взрыва проволочек. В таких условиях нагрева реализуется несинхронный взрыв проволочек, затрудняющий однородное перемешивание продуктов взрыва, необходимое для формирования многокомпонентных наночастиц с заданным составом.

В данной работе в качестве объектов исследования выбраны порошки на основе наночастиц состава $AlCuNiCoCrFe$. Выбор данного состава обусловлен тем, что материалы на основе $NiCoCrFe$ входят в состав наиболее широкой и хорошо изученной группы многокомпонентных сплавов [13]. Добавление таких металлов как медь и алюминий, позволяет регулировать фазовый состав и механические свойства многокомпонентных сплавов [14]. Многокомпонентные наночастицы $AlCuNiCoCrFe$ являются перспективными материалами для электрокатализа [15].

Цель данной работы заключалась в установлении влияния элементного состава продуктов взрыва на фазовый состав получаемых порошков.

2. Экспериментальная часть

Для оценки энергетического режима взрыва проволочек использовались временные зависимости токов ($I(t)$), напряжения ($U(t)$) и вводимой энергии ($W(t)$).

Взрываемый образец представлял собой скрутку проволочек разных металлов/сплавов с разными диаметрами, что позволяло регулировать содержание металлов в продуктах взрыва от 5 до 35 ат.%. Использовались проволочки таких сплавов как 29НК, 15Х60Н и проволочки металлов Cu , Al , Ni , диаметром от 0,1 до 0,3 мм.

Значения емкости накопителя энергии C и зарядного напряжения U_0 были выбраны для реализации режима ЭВП, близкого к

согласованному [16].

Таблица 1. Параметры ЭВП для получения наночастиц *AlCuNiCoCrFe*.

Составы		<i>l</i> , мм	<i>C</i> , мкФ	<i>U</i> , кВ	
<i>AlCuNiCoCrFe</i>	№1	$Al_{17}Cu_9Ni_{32}Co_6Cr_6Fe_{30}$	80	2,4	23
	№2	$Al_{13}Cu_{29}Ni_{25}Co_5Cr_5Fe_{23}$			26
	№3	$Al_9Cu_{10}Ni_{35}Co_7Cr_7Fe_{32}$			30
	№4	$Al_{33}Cu_7Ni_{26}Co_5Cr_5Fe_{24}$			26

Значения энтальпии смешения металлов ΔH , различия атомных радиусов металлов δ , числа валентных электронов *VEC*, а также энтропии смешения металлов ΔS для составов из Таблицы 1, приведены в Таблице 2. Справочные данные для расчета указанных параметров взяты из работ [17, 18].

Таблица 2. Значения ΔH , ΔS , δ и *VEC* и для составов *AlCuNiCoCrFe*.

Составы	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль	δ , %	<i>VEC</i>
№1	-7,33	13,15	5,36	8,04
№2	-0,45	13,33	4,76	8,67
№3	-3,92	12,79	4,21	8,49
№4	-12,40	12,88	6,60	7,08

ЭВП проводился в атмосфере *Ar* при давлении $3 \cdot 10^5$ Па. Масса каждого образца порошка составляла ~60 грамм. Полученные порошки подвергались пассивации кислородом воздуха в течение 24 часов для исключения самопроизвольного окисления при проведении анализа структурных характеристик.

Данные просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и энергодисперсионного (ЭДС) анализа были получены с использованием микроскопа JEOL JEM 2100. Средний размер наночастиц оценивался из аппроксимации гистограммы распределения наночастиц, количество измеренных размеров частиц составляло 1200 единиц.

Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 с *CuK α* излучением. По данным РСА определены фазовый состав образцов и параметры решеток фаз (*a*).

3. Результаты и обсуждения

На рис. 1 приведены временные зависимости тока, напряжения и

вводимой энергии, характерные для совместного электрического взрыва проволок при получении порошков на основе наночастиц $AlCuNiCoCrFe$. Взрыв проволок является несинхронным, на что указывает формирование двух локальных максимумов на кривой напряжения. Энергия, выделяющаяся на дуговой стадии разряда, незначительна в сравнении с энергией, выделившейся к моменту времени, соответствующему второму локальному максимуму на кривой напряжения. Это позволяет пренебречь влиянием дуговой стадии разряда на процесс формирования частиц в условиях проведенных экспериментов. Общий вид приведенных зависимостей тока, напряжения и вводимой энергии соответствует зависимостям, характерным для синтеза наночастиц многокомпонентного сплава $AlCuNiCrFe$ [5], что указывает на реализацию эквивалентных условий нагрева в проведенных экспериментах.

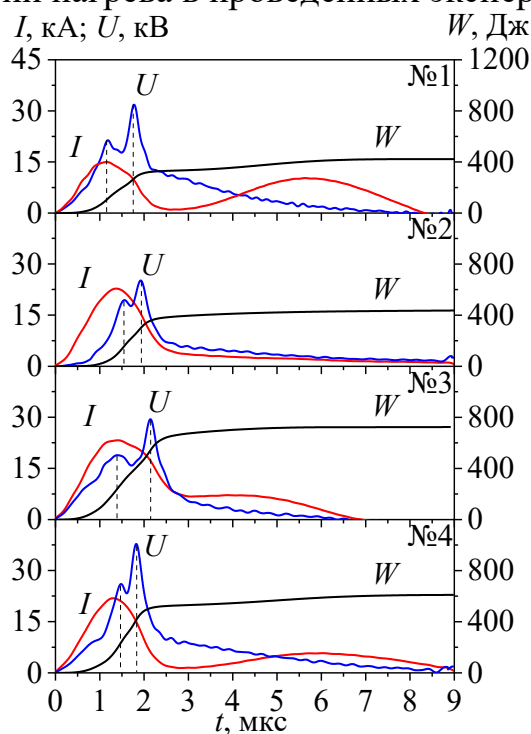


Рис. 1. Временные зависимости тока, напряжения и вводимой энергии.

На рис. 2 приведены микрофотографии образцов наночастиц и функции распределения наночастиц по размерам. Из представленных данных следует, что для всех образцов характерна сферическая форма наночастиц. Распределения частиц по размерам описываются нормально-логарифмическим законом. Нормально-логарифмическое распределение наночастиц по размерам, а также сферическая форма наночастиц свидетельствуют о завершенности коалесценции кластеров разнородных металлов и сплавов в условиях проведенных экспериментов.

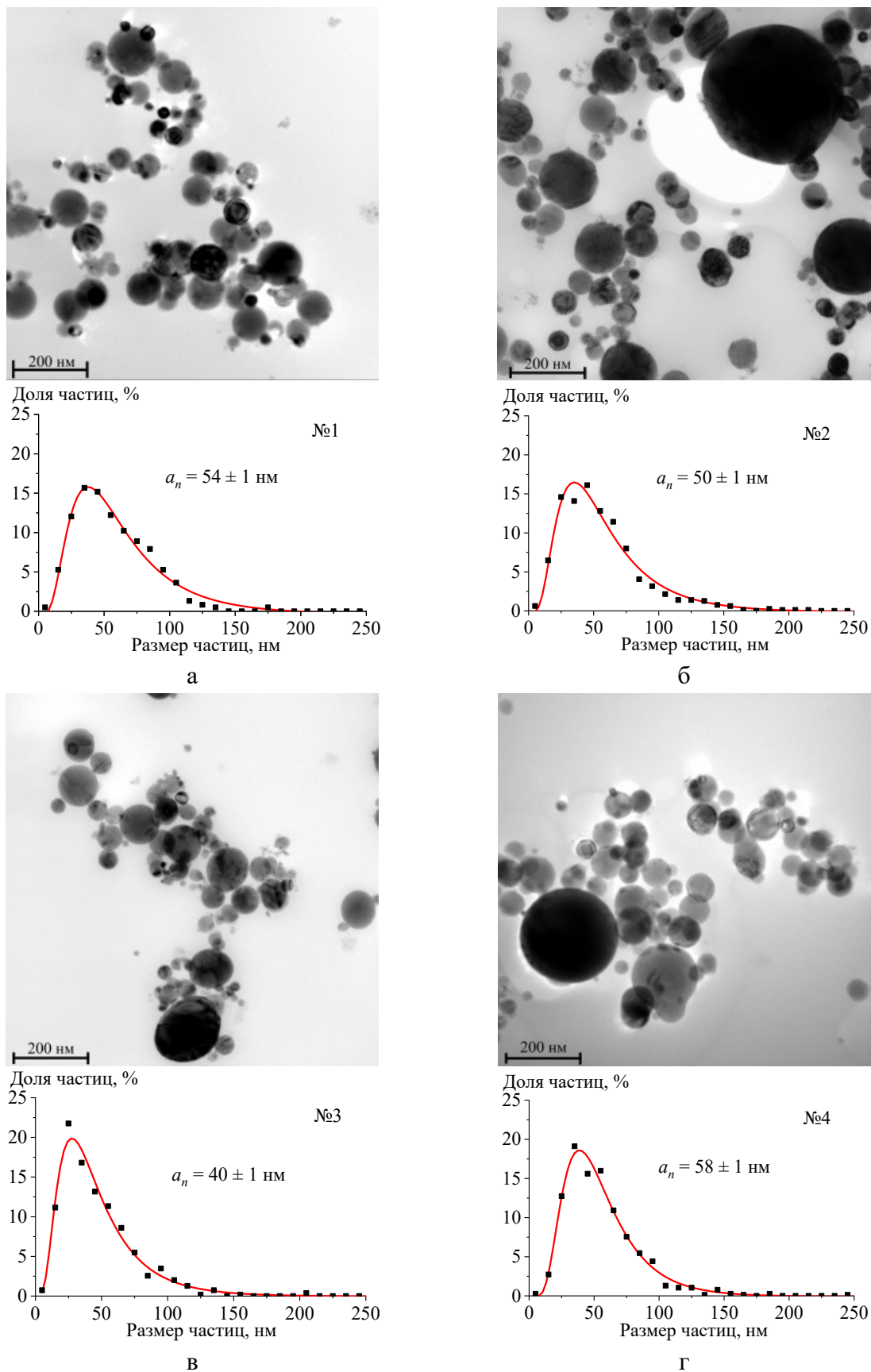


Рис. 2. Микрофотографии и функции распределения наночастиц по размерам.

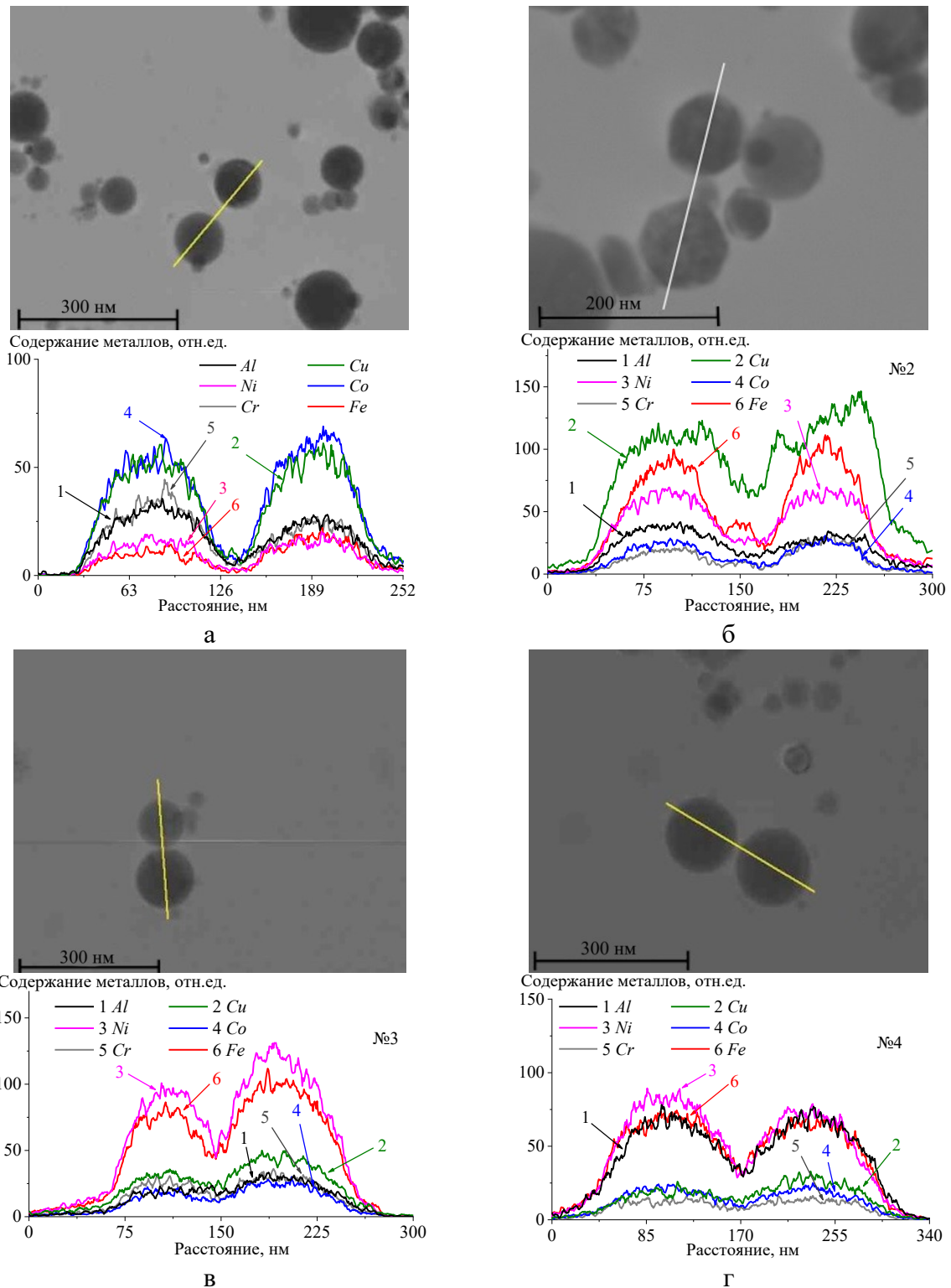


Рис. 3. Микрофотографии и данные энергодисперсионного анализа образцов AlCuNiCoCrFe.

На рис. 3 приведены результаты энергодисперсионного анализа образцов наночастиц. Показано, что для всех образцов наблюдается «куполообразное» распределение металлов в объеме наночастиц, что

характерно при формировании однофазных соединений. Для образца №2 наблюдается (см. рис. 3 б) наблюдается обогащение поверхности атомами меди. Аналогичная картина наблюдалась нами при исследовании наночастиц $AlCuNiCrFe$ в работе [5]. Из четырех полученных образцов, образец №2 наиболее склонен к сегрегации металлов, поскольку обладает наибольшим значением энтальпии смешения металлов. Результаты энергодисперсионного анализа по оценке содержания металлов в частицах согласуются с данными по содержанию металлов в продуктах взрыва (см. Таблицу 2).

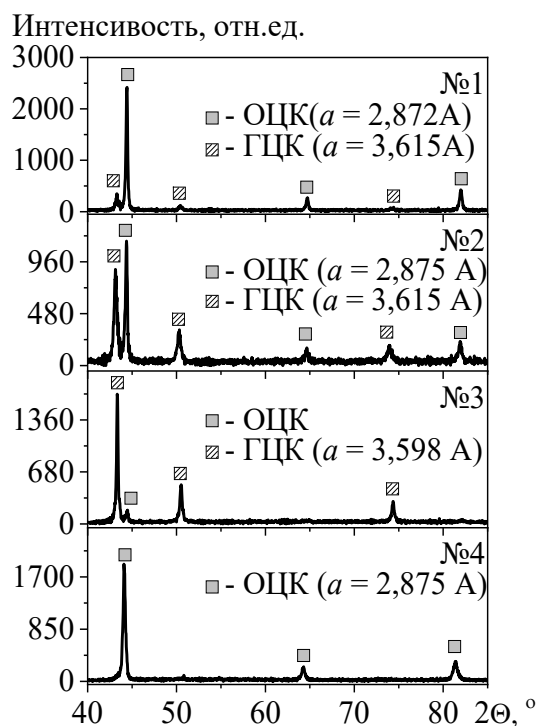


Рис. 4. Данные рентгеноструктурного анализа образцов $AlCuNiCoCrFe$.

На рис. 4 приведены результаты рентгеноструктурного анализа образцов наночастиц. Из представленных данных следует, что варьирование количественного соотношения металлов в продуктах взрыва позволяет получать образцы на основе ОЦК и/или ГЦК фаз твердых растворов замещения. Показано, что увеличение содержания Al приводит к увеличению содержания ОЦК фазы, а увеличение содержания Cu – к увеличению содержания ГЦК фазы. Эти зависимости согласуются с экспериментальными данными, представленными в литературе для объемных сплавов близкого состава [14].

4. Заключение.

В результате проведенных экспериментов впервые методом совместного электрического взрыва проволок металлов/сплавов были

получены образцы наночастиц многокомпонентного(высокоэнтропийного) сплава $AlCuNiCoCrFe$. Средний размер частиц варьируется от 40 до 58 нм. Распределение частиц по размерам описывается нормально-логарифмическим распределением. Кристаллическая структура наночастиц соответствует твердым растворам замещения с ОЦК и ГЦК кристаллической решеткой. Установлена зависимость кристаллической структуры образцов от количественного соотношения металлов в продуктах взрыва проволок.

Полученные результаты показывают, что в режимах совместного электрического взрыва проволок различных металлов/сплавов, близких к согласованному режиму взрыва, могут быть получены наночастицы многокомпонентных (высокоэнтропийных) сплавов. Определение влияния таких параметров электрического взрыва, как энергия, введенная в проволоку, тип и давление буферного газа на структурно-фазовое состояние формирующихся наночастиц, требует проведения дополнительных исследований.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ №22-29-01253.

Библиографический список:

1. **Yao, Y.** High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery/ Y. Yao, Q. Dong, A. Brozena et al. // *Science*. – 2022. – V. 376. – I. 6589. – 11 p. DOI: 10.1126/science.abn3103.
2. **Koo, W.-T.** The design and science of polyelemental nanoparticles/ W.-T. Koo, J.E. Millstone, P.S. Weiss, I.-D. Kim // *ACS Nano*. – 2020. – V. 14. – I. 6. – P.6407-6413. DOI: 10.1021/acsnano.0c03993.
3. **Zoubi, W.A.** Recent experimental and theoretical advances in the design and science of high-entropy alloy nanoparticles / W.A. Zoubi, R.A.K. Putri, M.R. Abukhadra, Y.G. Ko // *Nano Energy*. – 2023. – V. 110. – Art. № 108362. – 25 p. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108362.
4. **Sindhu, T.K.** Understanding nanoparticle formation by a wire explosion process through experimental and modelling studies / T.K. Sindhu, R. Sarathi, S.R. Chakravarthy // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – I. 2. – Art. № 025703. – 11 p. DOI: 10.1088/0957-4484/19/02/025703.
5. **Suliz, K.V.** Synthesizing multicomponent AlCrFeCuNi nanoparticles by joint electrical explosion of wires/ K.V. Suliz, A.A. Miller, K.V. Ivanov, A.V. Pervikov // *Powder Technology*. – 2022. – V. 404. – Art. № 117491. – 7 p. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117491.
6. **Han, R.** Compositionally graded multi-principal-element alloy coating with hybrid amorphous-nanocrystalline structure by directional electrical explosion/ R. Han, C. Li, Q. Li et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V.933. – Art. № 167780. – 7 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167780.
7. **Yin, Z.** Microwave-absorbing performance of FeCoNi magnetic nanopowders synthesized by electrical explosion of wires / Z. Yin, J. Wu, L. Liang et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – V. 966. – Art. № 171594. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171594.
8. **Romanova, V.M.** Electric explosion of fine wires: three groups of materials / V.M. Romanova, G.V. Ivanenkov, A.R. Mingaleev et al // *Plasma Physics Reports*. – 2015. – V. 41. – I. 8. – P. 617-636. DOI: 10.1134/S1063780X15080085.
9. **Romanova, V.M.** Observation of laser radiation scattering effects in explosion products of thin molybdenum wires/ V.M. Romanova, I.N. Tilikin, A.E. Ter-Oganesyan et al. // *Plasma Physics Reports*. – 2022. – V. 48. – I. 2. – P. 121-130. DOI: 10.1134/S1063780X2202012X.
10. **Sarkisov, G.S.** Anomalous transparency at 1064 nm of a freely expanding gas cylinder in vacuum during fast electric explosion of thin metal wires/ G. S. Sarkisov // *Journal of Applied Physics*. – 2022. – V. 131. – I. 10. – Art. № 105904. – 9 p. DOI: 10.1063/5.0082990.

11. **Pervikov, A.V.** Metal, metal composite, and composited nanoparticles obtained by electrical explosion of wires / A.V. Pervikov // *Nanobiotechnology Reports*. – 2021. – V. 16. – I. 4. – P. 401-420. DOI: 10.1134/S2635167621040091.
12. **Suliz, K.V.** Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires / K.V. Suliz, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko et al. // *Advanced Powder Technology*. – 2022. – V. 33. – I. 3. – Art. № 103518. – 15 p. DOI: 10.1016/j.appt.2022.103518.
13. **Rogachev, A.S.** Structure, stability, and properties of high-entropy alloys / A. S. Rogachev // *Physics of Metals and Metallography*. – 2020. – V. 121. – I. 8. – P. 733-764. DOI: 10.1134/S0031918X20080098.
14. **Long, Y.** Fine-Grained FeCoNi(CuAl)_x High entropy alloys: phase transformation, microstructure evolution and mechanical properties / Y. Long, G. Li, X. Liang, H. Peng // *Frontiers in Materials*. – 2020. – V. 7. – Art. № 537812. – 11 p. DOI: 10.3389/fmats.2020.537812.
15. **Tomboc, G.M.** High entropy alloy electrocatalysts: a critical assessment of fabrication and performance / G.M. Tomboc, T. Kwon, J. Joo, K. Lee. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – V. 8. – I. 30. – P. 14844-14862. DOI: 10.1039/D0TA05176D.
16. **Kotov, Yu.A.** The electrical explosion of wire: A method for the synthesis of weakly aggregated nanopowders / Yu.A. Kotov // *Nanotechnologies in Russia*. – 2009. – V. 4. – I. 7-8, – P. 415-424. DOI: 10.1134/S1995078009070039.
17. **Miracle D.B.** A critical review of high entropy alloys and related concepts / D.B. Miracle, O.N. Senkov // *Acta Materialia*. – 2017. – V. 122. – P. 448-511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
18. **Takeuchi A.** Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element / A. Takeuchi, A. Inoue. // *Materials Transactions*. – 2005. – V. 46. – I. 12. – P. 2817-2829. DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.

References:

1. Yao Y., Dong Q., Brozena A. et al. High-entropy nanoparticles: Synthesis-structure-property relationships and data-driven discovery, *Science*, 2022, vol.376, issue 6589, 11 p. DOI: 10.1126/science.abn3103.
2. Koo W.-T., Millstone J., Weiss P., Kim I.-D. The design and science of polyelemental nanoparticles, *ACS Nano*, 2020, vol. 14, issue. 6, pp. 6407-6413. DOI: 10.1021/acsnano.0c03993.
3. Zoubi W., Putri R., Abukhadra M., Ko Y. Recent experimental and theoretical advances in the design and science of high-entropy alloy nanoparticles, *Nano Energy*, 2023, vol. 110, art. no. 108362, 25 p. DOI: 10.1016/j.nanoen.2023.108362.
4. Sindhu T., Sarathi R., Chakravarthy S. Understanding nanoparticle formation by a wire explosion process through experimental and modelling studies, *Nanotechnology*, 2008, vol. 19, issue 2, art. no. 025703, 11 p. DOI: 10.1088/0957-4484/19/02/025703.
5. Suliz K.V., Miller A.A., Ivanov K.V., Pervikov A.V. Synthesizing multicomponent AlCrFeCuNi nanoparticles by joint electrical explosion of wires, *Powder Technology*, 2022. vol. 404, art. no. 117491, 7 p. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117491.
6. Han R., Li C., Li Q. et al. Compositionally graded multi-principal-element alloy coating with hybrid amorphous-nanocrystalline structure by directional electrical explosion, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol.933, art. № 167780, 7 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2022.167780.
7. Yin Z., Wu J., Liang L. et al. Microwave-absorbing performance of FeCoNi magnetic nanopowders synthesized by electrical explosion of wires, *Journal of Alloys and Compounds*, 2023, vol. 966, art. № 171594, 9 p. DOI: 10.1016/j.jallcom.2023.171594.
8. Romanova V.M., Ivanenkov G.V., Mingaleev A.R. et al. Electric explosion of fine wires: three groups of materials, *Plasma Physics Reports*, 2015, vol. 41, issue 8, pp. 617-636. DOI: 10.1134/S1063780X15080085.
9. Romanova V.M., Tilikin I.N., Ter-Oganesyan A.E. et al. Observation of laser radiation scattering effects in explosion products of thin molybdenum wires, *Plasma Physics Reports*, 2022, vol. 48, issue 2, pp. 121-130. DOI: 10.1134/S1063780X2202012X.
10. Sarkisov G.S. Anomalous transparency at 1064 nm of a freely expanding gas cylinder in vacuum during fast electric explosion of thin metal wires, *Journal of Applied Physics*, 2022, vol. 131, issue 10, art. № 105904, 9p. DOI: 10.1063/5.0082990.
11. Pervikov A.V. Metal, metal composite, and composited nanoparticles obtained by electrical explosion of wires, *Nanobiotechnology Reports*, 2021, vol. 16, issue 4, pp. 401-420. DOI: 10.1134/S2635167621040091.
12. Suliz K.V., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. et al. Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires, *Advanced Powder Technology*, 2022, vol. 33, issue 3, art. no. 103518, 15 p. DOI: 10.1016/j.appt.2022.103518.

13. Rogachev A.S. Structure, stability, and properties of high-entropy alloys, *Physics of Metals and Metallography*, 2020, vol.121, issue. 8, pp. 733-764. DOI: 10.1134/S0031918X20080098.
14. Long Y., Li G., Liang X., Peng H. Fine-grained FeCoNi(CuAl)_x high entropy alloys: Phase transformation, microstructure evolution and mechanical properties, *Frontiers in. Materials*, 2020, vol. 7, art. no, 537812, 11 p. DOI: 10.3389/fmats.2020.537812.
15. Tomboc G.M., Kwon T., Joo J., Lee K. High entropy alloy electrocatalysts: a critical assessment of fabrication and performance, *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, vol. 8, issue 30, pp. 14844-14862. DOI: 10.1039/D0TA05176D.
16. Kotov Yu.A. The electrical explosion of wire: A method for the synthesis of weakly aggregated nanopowders, *Nanotechnologies in Russia*, 2009, vol. 4, issue 7-8, pp. 415-424. DOI: 10.1134/S1995078009070039.
17. Miracle D., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia*, 2017, vol. 122, pp. 448-511. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
18. Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element, *Materials Transactions*, 2005, vol. 46, issue 12, pp. 2817-2829. DOI: 10.2320/matertrans.46.2817.

Original paper

**STRUCTURAL-PHASE STATES OF THE MULTICOMPONENT ALLOY
NANOPARTICLES AlCuNiCoCrFe PRODUCED BY OF JOINT EXPLODING WIRES**

K.V. Suliz, A.V. Pervikov

Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.851

Abstract: In this work, for the first time, samples of nanoparticles of the multicomponent AlCuNiCoCrFe alloy were obtained by the method of joint electric explosion of wires of Al, Cu, Ni metals and N06003, NiCo29-18 alloys in an argon atmosphere. As the basic mode of wire explosion, a mode close to the matched one was chosen, which made it possible to minimize the influence of the energy of the arc stage of the discharge on the structural-phase state of the forming nanoparticles. It is shown that the obtained samples are represented by spherical particles with sizes ranging from 15 to 500 nm. The number-average size of nanoparticles of the obtained samples varies from 40 to 58 nm. The particle size distribution is described by a normal-logarithmic law, the crystal structure of the particles corresponds to substitutional solid solutions with a bcc and/or fcc lattice. An increase in the Al content in the explosion products leads to an increase in the content of the phase with a bcc lattice in the samples, while an increase in the Cu content leads to an increase in the phase with a fcc lattice. The resulting samples can be used in electrocatalysis.

Keywords: nanoparticles, high-entropy alloys, structural-phase state, electric explosion, current, voltage, powder.

Сулиз Константин Владимирович – аспирант 4 года обучения, младший научный сотрудник лаборатории нанобиоинженерии ИФПМ СО РАН

Первиков Александр Васильевич – к.т.н., научный сотрудник лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов ИФПМ СО РАН

Konstantin V. Suliz – 4th year postgraduate student, Junior Researcher. Laboratory of Nanobioengineering, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS

Alexander V. Pervikov – Ph. D., Researcher, Laboratory of Physical Chemistry of Ultrafine Materials, Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS

Поступила в редакцию/received: 06.09.2023; после рецензирования/reviised: 12.10.2023; принята/accepted: 18.10.2023.