

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ CoMoFeNiCu, ПОЛУЧЕННЫХ СОВМЕСТНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ВЗРЫВОМ ПРОВОЛОЧЕК

К.В. Сулиз¹, Н.Ю. Сдобняков², А.В. Первиков¹

¹ФГБУН Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
634055, Россия, Томск, просп. Академический, 2/4

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.861

Аннотация: В данной работе впервые методом совместного электрического взрыва проволок различных металлов/сплавов получены наночастицы многокомпонентного сплава *CoMoFeNiCu*, обладающего высокой активностью в реакции разложения аммиака. Показано, что полученные образцы порошков представлены сферическими частицами со средним размером порядка 40 нм. Кристаллическая структура наночастиц содержит ГЦК, ОЦК фазу, а также фазу, соответствующую интерметаллическому соединению *Fe₂Mo*. Данные энергодисперсионного анализа показывают, что в полученных образцах наблюдается неоднородное распределение меди в объеме частиц: обогащение центральной области частиц и выделение на поверхности с формированием структуры, характерной для «янус-частиц». Полученные данные указывают на необходимость привлечения методов атомистического моделирования для поиска оптимальных количественных составов наночастиц многокомпонентных сплавов, обеспечивающих необходимую структуру и функциональные свойства. Отмечены перспективы применения атомистического моделирования к высокоэнтропийным сплавам.

Ключевые слова: наночастицы, высокоэнтропийные сплавы, электрический взрыв, катализ, порошок.

1. Введение

Исследования физико-химических свойств наночастиц многокомпонентных сплавов показывают, что данные материалы могут иметь более высокие функциональные свойства в сравнении с бинарными системами [1]. Одним из ярких примеров проявления указанных свойств является система *CoMoFeNiCu* [2], для которой характерна более высокая каталитическая активность в сравнении с бинарной системой *Co–Mo*. Используют различные методы получения многокомпонентных наночастиц. Перспективными являются методы получения наночастиц, основанные на быстропротекающих процессах. Это позволяет эффективно стабилизировать структуру многокомпонентных наночастиц и получить на их основе материалы с новыми или улучшенными свойствами [3]. Синтез наночастиц многокомпонентных сплавов в условиях высоких скоростей охлаждения ($\sim 10^7$ К/с) высокодисперсной фазы может быть реализован в результате совместного электрического взрыва проволок (ЭВП) различных металлов/сплавов [4-7]. Достоинствами данного метода

являются одностадийность процесса, отсутствие побочных продуктов реакции, относительно высокая производительность метода, а также широкие возможности варьирования дисперсного и фазового состава наночастиц [8]. В данной работе впервые с использованием указанного подхода были синтезированы порошки на основе наночастиц $CoMoFeNiCu$, определен дисперсный и фазовый состав порошков, а также изучено влияние буферного газа (Ar, N_2) на указанные характеристики порошков.

2. Экспериментальная часть

Определение энергетических параметров режима взрыва проволочек проводилось по данным временных зависимостей тока $I(t)$, напряжения $U(t)$, полученных с использованием осциллографа Tektronix TPS2024b, резистивного делителя напряжения и токового шунта.

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 сплава 29НК и металлов Mo, Ni и Cu с диаметрами 0,2, 0,14, 0,1 и 0,1 мм соответственно.

Таблица 1. Параметры ЭВП для получения наночастиц $CoMoFeNiCu$.

Состав	l , мм	C , мкФ	U , кВ
$Co_9Mo_{20}Fe_{29}Ni_{29}Cu_{13}$	60	2,0	24

Значения энтальпии смешения металлов ΔH , различия атомных радиусов металлов δ , числа валентных электронов VEC , а также энтропии смешения металлов ΔS для состава из Таблицы 1, приведены в Таблице 2. Справочные данные для расчета указанных параметров взяты из [9, 10].

Таблица 2. Значения ΔH , ΔS , δ и VEC для составов $CoMoFeNiCu$.

Состав	ΔH , кДж/моль	ΔS , кДж/моль	δ , %	VEC
$Co_9Mo_{20}Fe_{29}Ni_{29}Cu_{13}$	1,6	12,67	3,66	8,7

ЭВП проводился в атмосфере Ar при давлении $4 \cdot 10^5$ Па и N_2 при давлении 10^5 Па, что позволяло обеспечить одинаковые значения вводимой энергии. 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 ~1000 единиц. Данные рентгеноструктурного анализа (РСА)

получены с использованием рентгеновского дифрактометра SHIMADZU XRD 6000 с $CuK\alpha$ излучением. По данным PCA определены фазовый состав образцов и параметры решеток фаз (a).

3. Результаты и обсуждения

Исследования показывают, что расширяющиеся продукты взрыва проволок представлены однородной смесью кластеров жидкого металла и слабоионизованной плазмы [11]. Для проволок из металлов с низким удельным электрическим сопротивлением характерно введение большей энергии, в сравнении с проволоками металлов с высоким удельным электрическим сопротивлением [12, 13]. С уменьшением вводимой энергии содержание кластеров жидкого металла в продуктах взрыва проволок увеличивается. Это показывает, что в условиях использования совместного электрического взрыва проволок различных металлов продукты взрыва будут иметь достаточно неоднородный состав, что способно оказать негативное влияние на однородность элементного состава формирующихся наночастиц. С целью изучения эволюции структурно-фазового состояния наночастиц $CoMoFeNiCu$, формирующихся в условиях совместного электрического взрыва проволок различных металлов, в данной работе были синтезированы образцы в атмосфере Ar и N_2 . На рис. 1 приведены зависимости $I(t)$, $U(t)$, $W(t)$, характерные для получения наночастиц $CoMoFeNiCu$ в атмосферах Ar и N_2 .

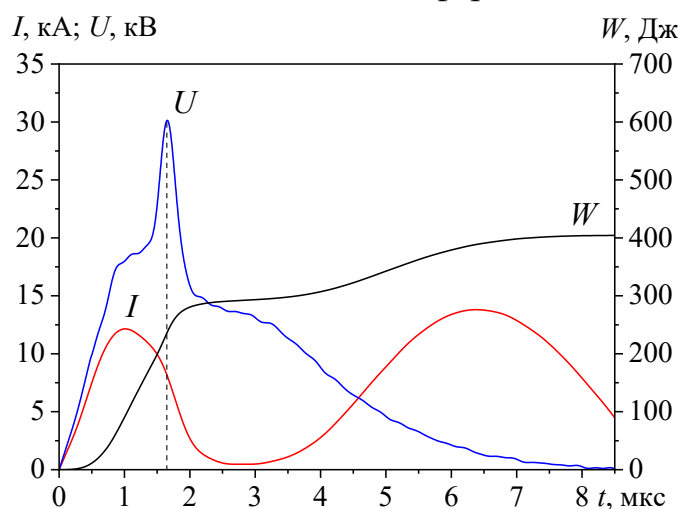


Рис. 1. Временные зависимости тока, напряжения и вводимой энергии (Ar , N_2).

Анализ зависимостей показывает, что режим взрыва проволок протекает с дуговой стадией разряда по продуктам взрыва. Наблюдается один локальный максимум на кривой напряжения, что характерно для режимов ЭВП, близких к синхронному [5]. 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.

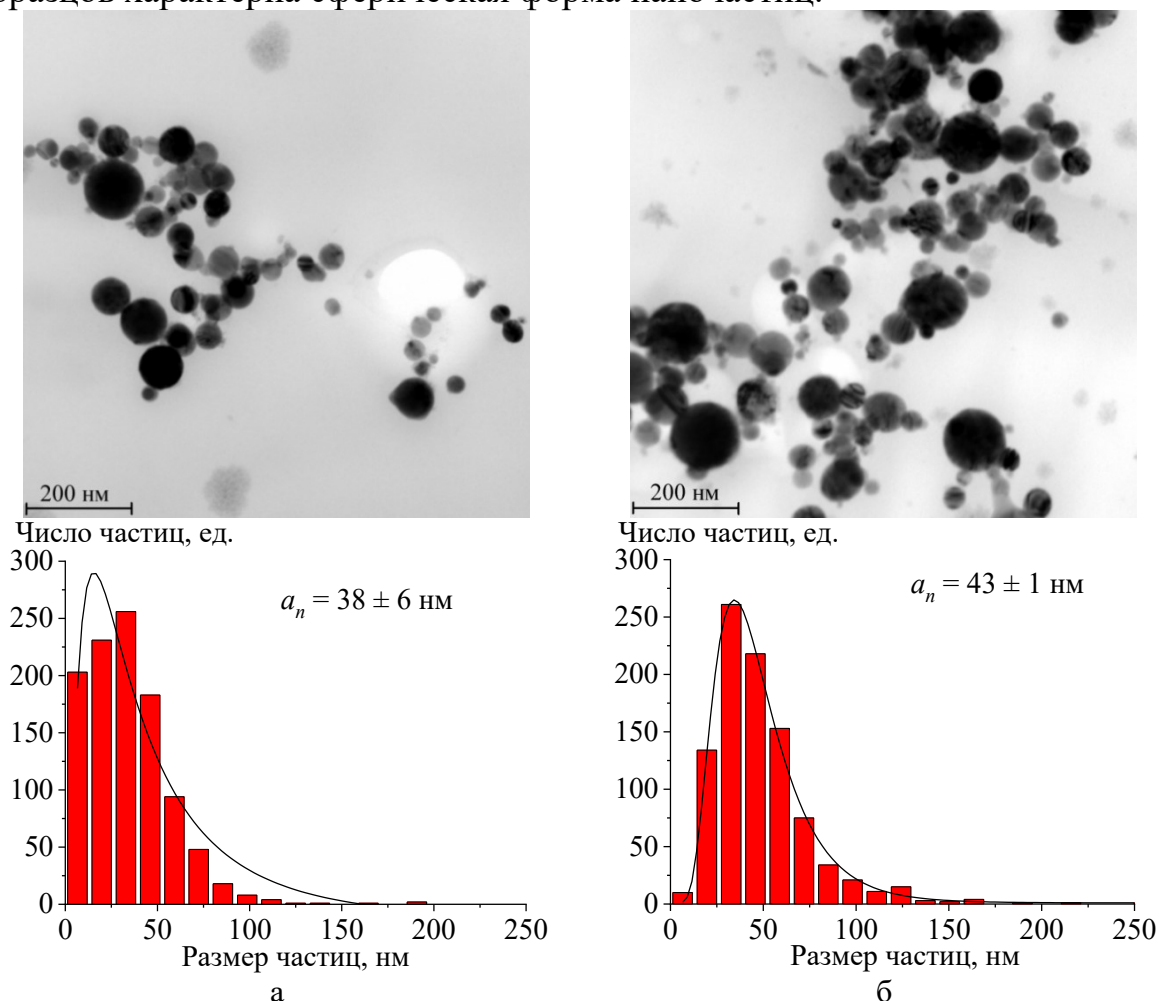


Рис. 2. Микрофотографии (ПЭМ) и функции распределения наночастиц $CoMoFeNiCu$ по размерам: а – N_2 , б – Ar .

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. Показано, что для образца, полученного в азоте, характерен меньший средний размер частиц. Это обусловлено как меньшим давлением азота в камере, где происходит взрыв, так и более высокой теплопроводностью азота, что позволяет уменьшить длительность коалесценции частиц. Анализ элементного состава наночастиц на рисунке 3а, 3б указывает на различный элементный состав частиц и неравномерное распределение элементов по объему каждой частицы, а также наличие сегрегации (или формирования более мелких частиц) меди на поверхности наночастиц. Характер распределения (особенно меди и молибдена) указывает на возможность формирования частиц со структурой типа «янус-частиц».

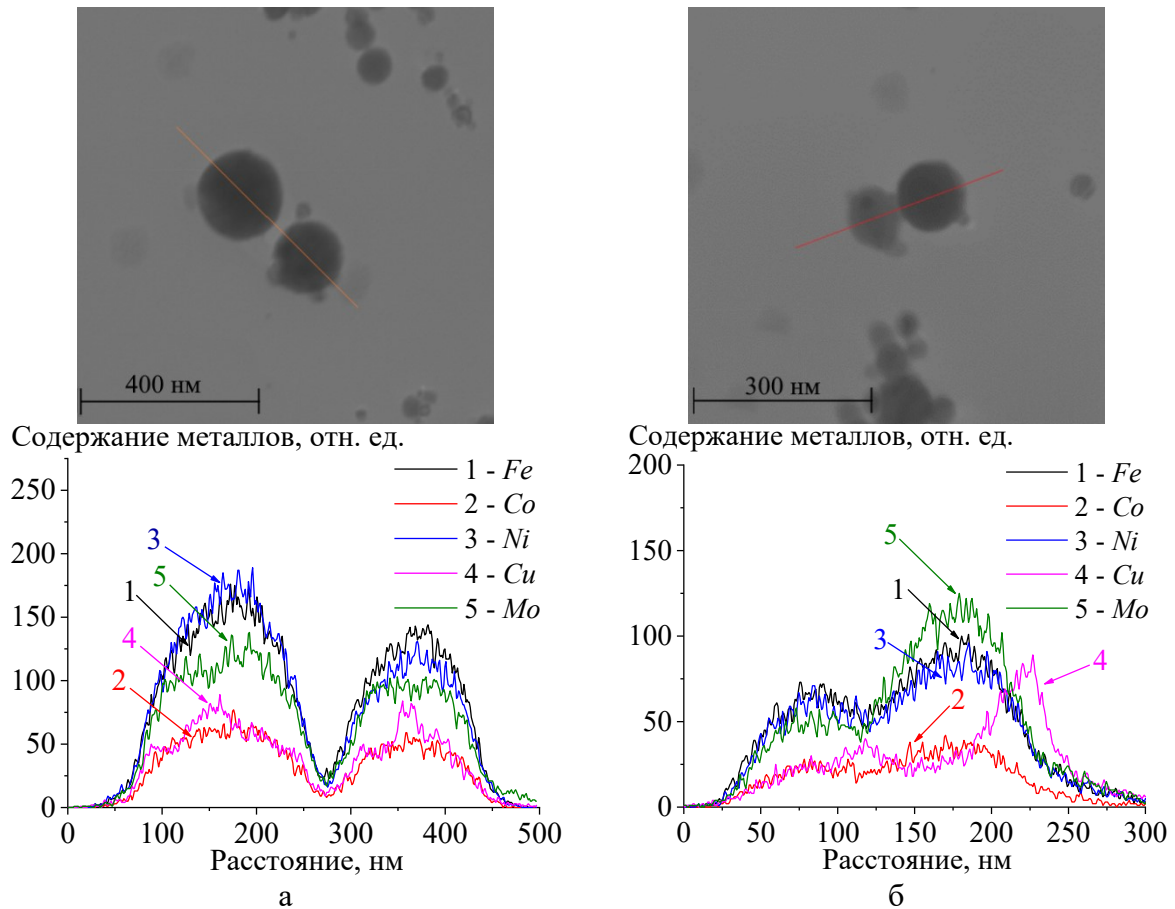


Рис. 3. Микрофотографии и данные энергодисперсионного анализа образцов $CoMoFeNiCu$ в атмосфере Ar : а – атомы меди концентрируются в ядре наночастицы, б – на поверхности.

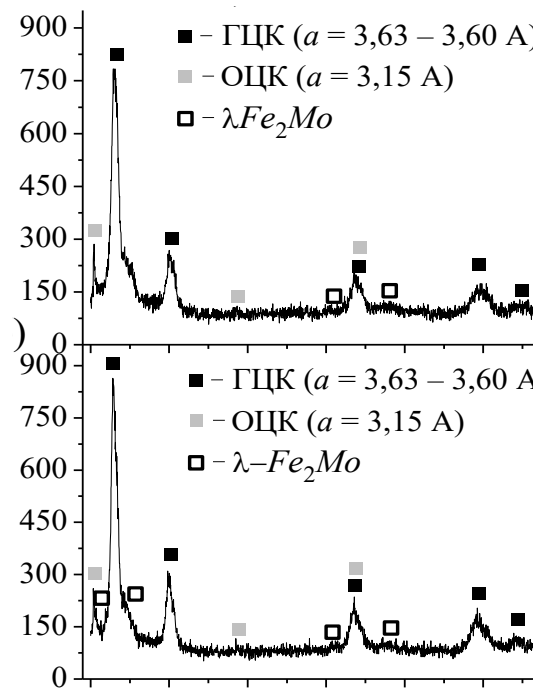


Рис. 4. Данные рентгеноструктурного анализа образцов $CoMoFeNiCu$: а – N_2 , б – Ar .

Сегрегация металлов в объеме наночастиц приводит к формированию структур с различным параметром ячейки (см. рис. 4). Данные рентгеноструктурного анализа (РСА) показывают, что для обоих образцов характерно формирование следующих фаз: ОЦК-фаза с параметром решетки $a \approx 3,15 \text{ \AA}$, близким по значению к стандартному параметру решетки чистого Mo , ГЦК-фазы с параметром решетки $a \approx 3,63-3,60 \text{ \AA}$; а также фаза, соответствующая интерметаллическому соединению Fe_2Mo . Рефлексы, соответствующие ГЦК-фазе, уширены и имеют асимметричную форму, что, по нашему мнению, обусловлено неоднородным элементным составом наночастиц. ГЦК-фаза является основной, что согласуется с данными работы [2].

4. Заключение

В результате проведенных экспериментов впервые методом совместного электрического взрыва проволок металлов/сплавов в атмосферах Ar и N_2 были получены образцы наночастиц многокомпонентного высокоэнтропийного сплава $CoMoFeNiCu$. Средний размер наночастиц в атмосфере азота составляет 38 нм, тогда как в атмосфере аргона он больше - 43 нм. Распределение частиц по размерам описывается нормально-логарифмическим распределением. Кристаллическая структура наночастиц представлена фазами с ОЦК и ГЦК кристаллическими решетками и фазой, соответствующей интерметаллическому соединению Fe_2Mo . Было установлено, что изменение количественного состава наночастиц приводит к различным вариантам сегрегации металлов в объеме наночастиц. Сегрегации компонентов могут оказывать существенное влияние на изменение физико-химических свойств наночастиц как в положительную, так и в отрицательную сторону. Полученные данные свидетельствуют о необходимости привлечения методов атомистического моделирования эволюции структуры многокомпонентных наночастиц в условиях интенсивного охлаждения для прогнозирования, поиска и оптимизации количественного состава [14], включая $CoMoFeNiCu$, с целью получения необходимых функциональных свойств. Данные исследования будут продолжены нами в следующих работах.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-29-01253, <https://rscf.ru/project/22-29-01253/>).

Библиографический список:

1. **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.

2. **Xie, P.** Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts / P. Xie, Y. Yao, Z. Huang et al // *Nature Communications*. – 2019. – V. 10. – Art. № 4011. – 12 p. DOI: 10.1038/s41467-019-11848-9.
3. **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. – Art. № eabn3103. – 11 p. DOI: 10.1126/science.abn3103.
4. **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.
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. **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.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **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.
13. **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.
14. **Балякин, И.А.** Атомистический расчет температуры плавления высокоэнтропийного сплава Кантора CoCrFeMnNi / И.А. Балякин, А.А. Ремпель // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2022. – Т. 502. – С. 71-78. DOI: 10.31857/S2686953522010046.

References:

1. 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.
2. Xie P., Yao Y., Huang Z. et al. Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts, *Nature Communications*, 2019, vol. 10, art. no. 4011, 12 p. DOI: 10.1038/s41467-019-11848-9.
3. 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, art. no. eabn3103, 11 p. DOI: 10.1126/science.abn3103.
4. 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.
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. no. 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. 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.
9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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. no. 105904, 9 p. DOI: 10.1063/5.0082990.
14. Balyakina I.A., Rempel I.A. Atomistic calculation of the melting temperature of high-entropic cantor alloy CoCrFeMnNi, *Doklady Physical Chemistry*, 2022, vol. 502, issue 1, pp. 11-17. DOI: 10.1134/S0012501622010018.

Original paper

**STRUCTURAL-PHASE STATES OF THE MULTICOMPONENT ALLOY
NANOPARTICLES CoMoFeNiCu PRODUCE BY OF JOINT EXPLODING WIRES**

K.V. Suliz¹, N.Yu. Sdobnyakov², A.V. Pervikov¹

¹*Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch of RAS, Tomsk, Russia*

²*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.861

Abstract: Using method of the joint electric explosion of wires of various metals/alloys, for the first time nanoparticles were obtained of a multicomponent alloy with high activity in the ammonia decomposition reaction. It is shown that the obtained samples are represented by spherical particles with an average size of about 40 nm. The crystal structure of nanoparticles contains fcc, bcc phases, as well as a phase corresponding to an intermetallic compound. Energy dispersive analysis data show that in the obtained samples two types of copper segregation in the of particles are observed: enrichment in the central region of the particles and segregation on the surface with formation of a structure characteristic of «Janus» particles. The data obtained indicate the need to involve atomistic modeling methods in the search for optimal quantitative compositions of nanoparticles of multicomponent alloys to provide the necessary desirable structure and functional properties. The prospects for applying atomistic simulation to high-entropy alloys are noted.

Keywords: nanoparticles, high-entropy alloys, exploding wires, catalysis, powder.

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

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent, General Physics Department, Tver State University

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: 26.08.2023; после рецензирования/revised: 12.10.2023; принята/accepted: 18.10.2023.