

介质环境调控 AlTiFeNiCu 电爆炸行为及其合金纳米颗粒特性研究

梁沥文¹⁾ 李鑫¹⁾ 刘星雨¹⁾ 石桓通¹⁾ 吴坚^{1†)}

1) (西安交通大学, 西安交通大学电工材料电气绝缘全国重点实验室, 西安 710049)

摘 要

中文摘要部分. 本文基于金属丝电爆炸技术, 研究氩气和蒸馏水介质中 AlTiFeNiCu 合金纳米颗粒形成过程的放电特性、能量沉积及产物结构组分演化规律。实验平台采用 50 kV 高压电源、4 μ F 储能电容器及同轴结构放电腔体, 以五元金属丝 (Al、Ti、Fe、Ni、Cu) 为原料, 在 20/30/37 kV 不同输入电压下进行放电实验。结果表明, 氩气中电流上升率更高, 能量注入更快, 蒸馏水介质具有更强约束和较高介电强度, 可延长能量沉积过程, 最高沉积能量接近氩气中的两倍。不同介质诱导了显著不同的颗粒形成路径: 氩气中产物为 BCC/FCC 双相固溶体且分散更为良好, 水中产物颗粒尺寸更小 (<30nm), 但强淬冷、界面反应和非均匀成核易导致元素偏析、水合氧化物生成及小颗粒团聚。氩气中颗粒随电压升高表现出更好的分散稳定性, 同时通过降低磁各向异性和磁滞行为, 进一步赋予材料更佳的软磁性能。本研究阐明了能量-介质协同作用对产物结构与性能的调控机制, 为丝爆法可控制备合金纳米颗粒提供了支撑。

关键词: 高熵合金, 脉冲功率技术应用, 金属丝电爆炸, 纳米粒子

PACS: 73.61.At, 84.70.+p, 52.80.Qj, 78.67.Bf

† 通信作者.E-mail: jxjawj@mail.xjtu.edu.cn

第一作者.E-mail: liangliwen@stu.xjtu.edu.cn

1 引 言

高熵合金 (HEAs) 由于具有高组元设计自由度、复杂晶格畸变和可调相结构^[1], 为软磁材料中饱和磁化强度、矫顽力、高电阻率、耐蚀性与热稳定性之间的协同优化提供了新的材料平台^[2]。可用作电磁铁、变压器核心、电机及多种交流电应用, 尤其在电磁波吸收、磁屏蔽和高频磁性元件等方向, 高熵纳米体系已经

显示出由“多主元成分调控—微结构优化—电磁参数匹配”所带来的独特优势，通过合理设计磁性高熵合金（HEA）纳米材料的磁学参数，可实现快速磁响应、低有效磁损耗以及优化的电磁阻抗匹配^[3-6]。HEAs 的磁性高度依赖于相结构、微观结构、合成路径、工艺参数、合金元素等多种因素。高通量合成高熵合金纳米粒子仍受到诸多限制，例如多种成分之间的有限相容性以及高熵体系倾向于相分离的固有倾向^[7]。实验表明，通过金属丝爆炸合成的纳米粉末具有极高的加热和冷却速率，冷却速率可达 10^8 K/s^[8]。这种方法具有出色的固溶体能力和多元素合金化潜力，能够将多种金属元素封装在纳米级颗粒中^[9]。

Kurlyandskaya 等较早系统研究了 FeNi 合金纳米颗粒的结构、磁性能和微波响应，随后又进一步报道了近 Invar 成分 FeNi 纳米颗粒以及 Fe₁₈Ni₈₂ 低磁致伸缩纳米颗粒，说明丝爆法能够稳定获得具有较高饱和磁化强度、较低磁致伸缩和明显微波吸收特征的 Fe-Ni 软磁纳米合金^[10-12]。丝爆法同样能够获得粒径较小、分散性较好且具有稳定磁响应的 Fe₃O₄^[13]、Fe₃O₄/γ-Fe₂O₃ 混合相^[14]和 Fe/Fe₃O₄ 核壳结构^[15]等，这类结构兼具磁核的较高磁矩与氧化壳层带来的环境稳定性。此后，殷等人^[16]扩展到 FeCoNi 三元磁性纳米粉，梁等人^[9]则进一步制备出 Fe₁₀Co₂₅Ni₃₄Cu₂₃Al₈ 高熵合金纳米颗粒并证明其在电磁波吸收方面具有优异性能，表明丝爆法不仅适用于传统软磁合金体系，也可用于多主元/高熵磁性纳米颗粒的快速制备与电磁功能应用。

近些年，丝爆法在高熵/多主元体系中的应用已得到初步探索。Suliz 等人首次氩气气氛中制备了 AlCrFeCuNi^[17]、AlCuNiCoCrFe^[18]多组元体系合金，由 FCC 或 BCC 相的固溶结构组成，展示了通过不同金属/合金线材联合电爆获得多组分金属纳米颗粒的可能性^[17]。随后，相关研究进一步拓展到含难熔元素和不互溶元素的复杂体系，如 CoMoFeNiCu^[19]、NiFeCoCrCuAlMoW^[20]和 AgAlFeCoNi^[21]

等，并围绕其相形成行为、元素偏析及 BCC/FCC 转变特征展开了讨论。总体而言，组元金属丝在电导率、热物性参数及混合焓等方面的差异会显著影响爆炸产物的相结构演化，因此高熵固溶体的形成具有一定局限性，多元体系中仍普遍存在相分离倾向。

放电介质是金属丝电爆炸过程中能量传递与快速淬灭的关键载体，对纳米颗粒的成核、生长及最终结构具有决定性影响。气氛中纳米颗粒形成过程可视为金属蒸气/等离子体与周围气体介质之间耦合扩散与冷凝的结果，水下绞丝电爆炸过程中，除多根丝的非同步电热相变外，还必须考虑水介质主导的腔泡动力学效应，是放电、相变、冲击波和气泡动力学强耦合的结果^[22-24]。已有关于 Al-Ni 缠绕丝^[25]、Au-Ag-Cu 缠绕丝^[26]及 FeCrNi 不锈钢丝^[27]水下电爆炸的研究表明，液体介质中的产物演化路径明显不同于气氛环境，在过热模式下可能形成核壳结构^[25]，并且往往伴随氧化副产物的生成^[27]。进一步研究还指出，水介质不仅会通过分流效应改变金属丝中的实际能量沉积，还会抑制后期腔泡扩张^[28, 29]，对于多根绞合金属丝体系，不同组元即使在几何上紧密接触，也可能由于爆炸时序差异而进入不同的局部气泡环境，形成受限且局域化的反应区，从而削弱多组元蒸气/液滴之间的充分混合^[22]。现有多主元/高熵合金纳米颗粒的丝爆研究多以氩气等惰性气氛为介质，主要关注快速冷凝条件下固溶体形成、元素偏析及相结构演化，但多元物相演化过程仍不明确。与气氛环境相比，水介质会引入更强的空间约束、更高的介电强度、液相淬冷作用以及气泡脉动过程，使金属丝电爆炸不再只是单一的电热相变和蒸气冷凝过程，而是涉及放电能量沉积、等离子体膨胀、冲击波传播、腔泡动力学以及水/溶解氧参与反应的多物理场耦合过程，针对多元高熵合金体系，水环境如何影响不同组元金属丝的非同步相变、蒸气/液滴混合、原子级固溶及成核长大等问题仍缺乏系统认识。通过对比不同介质环境下多元金属丝电

爆炸产物的物相组成、元素分布及结构演化特征，可进一步明确气氛介质与液体介质中产物形成路径的共性与差异。这不仅有助于深化对电爆炸极端非平衡条件下纳米颗粒成核及相形成动力学行为的认识，也可理解为多元合金纳米颗粒中元素偏析与固溶体形成之间的竞争机制提供依据。同时，介质环境引起的相结构、元素分布和界面状态差异，也将直接影响产物的磁学行为和分散稳定性。因此，开展水中与氩气中高熵合金材料的对比研究，不仅有助于阐明不同介质对丝爆合成机制的调控规律，也可作为高熵合金纳米材料的结构设计与性能优化提供理论依据和实验支撑。

2 合金纳米颗粒的电爆炸制备

2.1 实验原理及装置

高熵合金纳米粒子的电爆炸实验平台如图 1 所示，该实验装置由高压电源（50kV/0.3A）、储能电容器（4 μ F）、气体开关、电爆炸腔体、触发系统（100kV/25ns）组成。电爆炸腔体的主体由不锈钢制成，电爆炸的整个装置以同轴结构连接，以尽量减少装置的电感。气氛中同轴结构包括储能电容器、三电极触发开关和气氛中电爆炸腔体装置（如图 1）。用于水中制备纳米颗粒的实验装置除采用横向丝爆腔体外，其余结构设计均与氩气爆炸装置一致，横向放电腔体外接于三电极开关，蒸馏水作为腔体内的放电介质，并通过同轴电缆将腔体接入由三电极开关控制的放电回路中。气氛中的纳米颗粒采用气吹法收集，水中的纳米颗粒采用两层 0.1 μ m 微孔膜，通过将过滤装置抽真空快速过滤收集。

实验的等效电路图由图 2 所示，图中 C 为储能电容，其值为 4 μ F； R 为外电路的总电阻， L_1 和 L_2 分别为测量点上游和下游的电感； R_w 和 L_w 分别为金属丝的电阻和电感。通过短路实验和理论计算可以得到气氛中总外电路电感（ L_2+L_1 ）和外电路电阻 R 分别为： $R = 46.2 \text{ m}\Omega$ ， $L_2 = 193 \text{ nH}$ 。水中外电路总电感（ L_2+L_1 ）

和电阻 R 分别为: $R = 102.9 \text{ m}\Omega$, $L_2 = 431 \text{ nH}$.

在实验中测到的电压为阻性电压和感性电压之和, 金属丝负载的电压可计算为:

$$U_w(t) = U(t) - \frac{d[(L_1 + L_2) \cdot I(t)]}{dt} - R \cdot I(t) \quad (1)$$

式中: U_w —金属丝负载电压/kV; U —总电压/kV; I —回路电流/kA; L_1 —上游电感; L_2 —下游电感; R —外电路电阻/ Ω 。

金属丝负载的沉积能量是金属丝负载电压和电流的乘积的积分:

$$E = \int_0^t U_w(t) \cdot I(t) dt \quad (2)$$

式中: E ——沉积能量/J; U_w ——金属丝负载电压/kV; I ——负载电流/kA。

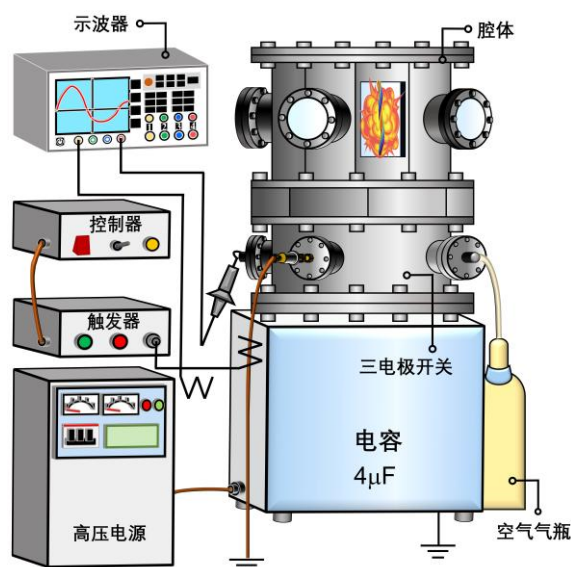


图1 气氛环境下电爆炸制备纳米颗粒装置图

Fig.1. Diagram of the device for preparing nanoparticles through electrical wire explosion in an atmosphere environment.

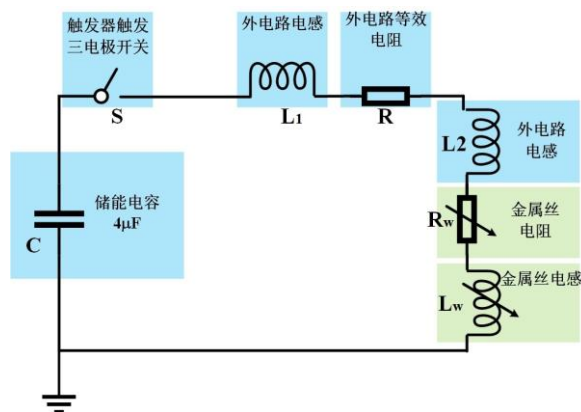


图2 金属丝电爆炸的等效电路图

Fig.2. Equivalent circuit diagram of electrical wire explosion.

2.2 材料参数及表征手段

实验中使用的材料为高纯度(>99%)金属丝。实验中所用氩气纯度为 99.99%。蒸馏水在实验前保持室温状态，初始水温约为 $25 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，电导率 $\leq 0.1\text{ }\mu\text{S/cm}$ ， $\text{pH} = 6.5\text{--}7.0$ 。表1列出了金属丝的参数，其中 d 为导线的直径， L 为金属丝的长度， U 为充电电压。实验时将五根相同长度的Al、Ti、Fe、Ni、Cu金属丝绞合20圈制得负载。气氛中纳米颗粒制备在压强为 $2 \times 10^5\text{ Pa}$ 的氩气氛围中进行充放电。水中放电实验中，每次放电均使用新鲜蒸馏水，以减少前一次放电后残留颗粒、离子或反应产物对后续实验的影响。放电过程中，金属丝完全浸没于蒸馏水中，且距液面约 10 mm。在补充说明1中，我们比较了氩气和蒸馏水的热物性参数。结果表明，蒸馏水具有更强的热吸收能力，因此可提供更强的冷却作用。

表 1 金属丝负载及输入电压参数

Table 1. Wire load and input voltage parameters.

介质	d_{Al} (mm)	d_{Ti} (mm)	d_{Fe} (mm)	d_{Ni} (mm)	d_{Cu} (mm)	L (cm)	U (kV)
氩气	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	5	20/30/37
蒸馏水	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	5	20/30/37

根据元素的种类和原子参数来预测电爆炸后纳米粒子的微观结构，需要使用

热力学参数诸如混合熵 ($\Delta S_{\text{mix}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)、混合焓 ($\Delta H_{\text{mix}} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)、原子尺寸差异 ($\delta / \%$)、焓效应参数 (Ω) 和价电子浓度等几个参数 (VEC) (具体计算细节可见补充说明 2)。用于热力学计算预测固溶体结构的各个元素的相关参数如表 2 所示。依据金属丝原料的组分构成, 计算得出的热力学参数如下: $\Delta S_{\text{mix}} = 13.01 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\Delta H_{\text{mix}} = -16.47 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\delta = 6.76 \%$ 、 $\Omega = 1.21$ 和 $\text{VEC} = 7.72$ 。相关热力学参数位于经验固溶体形成判据的参考范围内, 说明该体系具有一定多组元合金化和固溶形成倾向, 最终相组成仍需结合实验表征结果综合分析^[30, 31]。

表 2 用于热力学计算的相关参数

Table 2. Relevant parameters for thermodynamic calculations.

元素	Al	Ti	Fe	Ni	Cu					
摩尔分数 (C_i)	0.1826	0.1720	0.1141	0.2757	0.2556					
原子半径 ($r_i/\text{\AA}$)	1.4317	1.4615	1.2412	1.2459	1.278					
价电子浓度 (VEC_i)	3	4	8	10	11					
熔点 ($^{\circ}\text{C}$)	660	1668	1538	1455	1085					
	ΔH_{AlTi}	ΔH_{AlFe}	ΔH_{AlNi}	ΔH_{AlCu}	ΔH_{TiFe}	ΔH_{TiNi}	ΔH_{TiCu}	ΔH_{FeNi}	ΔH_{FeCu}	ΔH_{NiCu}
混合焓 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	-30	-11	-22	-1	-17	-35	-9	-2	13	4

电路的放电电流和电压分别通过自制的罗氏线圈和高压探头测量得到, 其中自制的罗氏线圈通过 Pearson 101 线圈进行校正, 其灵敏度为 0.0001 V/A , 高压探头采用 North Star PVM-6 (直流电压 60 kV , 脉冲电压 100 kV)。收集后的样品未经后期分散及其他处理, 直接进行表征。样品的 X 射线衍射图像通过使用铜 $\text{K}\alpha$ 辐射的 X 射线衍射仪 (Bruker D8 ADVANCE) 获得。使用透射电子显微镜 (TEM, JEOL JEM-F200) 检查了微观形态和元素分布。使用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 安捷伦 5110) 测量了粉末中各种元素的比例。X 射线光电子能谱

(XPS, Thermo Scientific K-Alpha) 用于表征样品最外表层的化学组成和元素化学状态。采用纳米粒度及 ZETA (DLS, Zetasizernano) 分析了样品的粒径和颗粒分散体系的稳定性。使用振动样品磁强计 (LakeShore 7404) 对粉末的磁滞回线进行了测量。

3 实验结果及讨论

3.1 电气特性分析

将高压电源充电至 20kV, 30kV 和 37kV 对比不同电容储能下对多元金属丝放电波形的影响, 分别在氩气和蒸馏水的环境下电爆炸, 电爆炸过程中的负载电压、负载电流和负载沉积能量的波形如图 3, 4 所示。

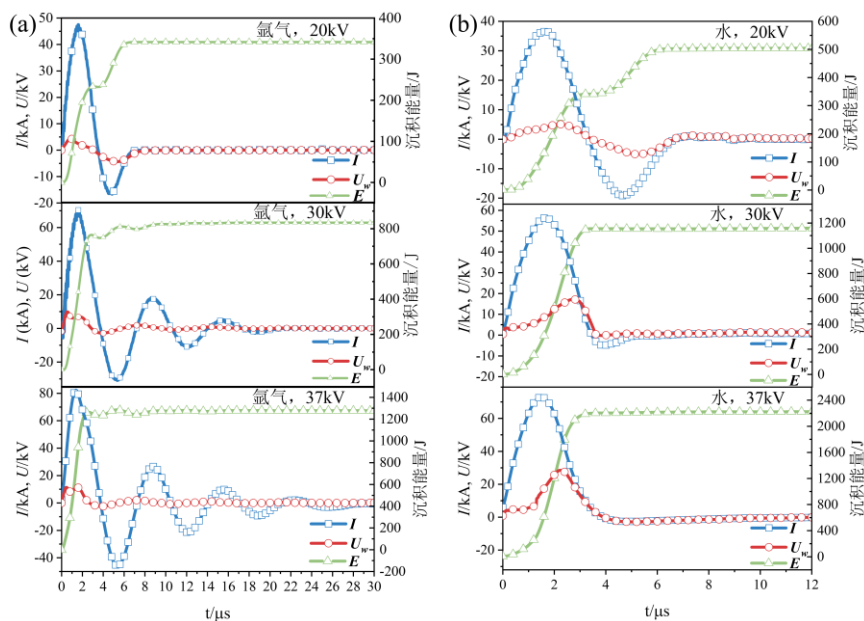


图3 氩气和蒸馏水介质中不同充电电压 (20、30 和 37 kV) 下金属丝电爆炸过程中电流 (I)、电压 (U_w) 及能量沉积 (E) 随时间变化的曲线: (a) 氩气 (b) 蒸馏水

Fig.3. Curves of current (I), voltage (U_w), and cumulative energy deposition (E) varying with time during the electrical explosion of wire process in argon medium and distilled water under different charging voltages (20, 30, and 37 kV): (a) argon (b) distilled water.

如图 3 (a) 所示, 氩气环境下, 金属丝负载均在电流上升沿发生电爆炸。其中电流达到峰值的时间分别对应为 $1.624\ \mu\text{s}$ (20 kV), $1.476\ \mu\text{s}$ (30 kV), $1.372\ \mu\text{s}$ (37 kV), 达到电流峰值的电流上升率分别为 $29.26\ \text{A/ns}$ (20 kV), $47.72\ \text{A/ns}$ (30 kV), $59.97\ \text{A/ns}$ (37 kV), 伴随着输入电压的提高, 电流上升速率加快, 金属丝相变速度变快。负载电压峰值分别为 $4.415\ \text{kV}$ (20 kV), $9.804\ \text{kV}$ (30 kV), $11.256\ \text{kV}$ (37 kV), 沉积能量峰值为 $341.61\ \text{J}$ (20 kV), $834.34\ \text{J}$ (30 kV), $1278.37\ \text{J}$ (37 kV)。氩气中的电流波形符合放电模式 B, 在第一个电压峰值附近, 金属丝发生击穿, 电导率增加。由于相变后负载具有很高的电导率, 电流的剧烈起伏仅会引致其端电压的小幅变化^[32]。

如图 3 (b)所示, 根据电流波形, 三种输入电压下的水中放电模式分别对应于 E 型 (20 kV 和 30 kV), C 型 (37kV) ^[33]。E 型常发生在需要采用粗线的情况, 负载的电阻和能量沉积速率低, 能量传输效率较低。C 型模式为最优模式, 此模式下大部分电能放电至负载。电流达到峰值的时间分别对应为 $2.080\ \mu\text{s}$ (20 kV), $1.644\ \mu\text{s}$ (30 kV), $1.492\ \mu\text{s}$ (37 kV), 达到电流峰值的电流上升率分别为 $17.57\ \text{A/ns}$ (20 kV), $34.29\ \text{A/ns}$ (30 kV), $48.88\ \text{A/ns}$ (37 kV), 电压峰值分别为 $5.07\ \text{kV}$ (20 kV), $17.14\ \text{kV}$ (30 kV), $28.41\ \text{kV}$ (37 kV), 沉积能量峰值为 $504.45\ \text{J}$ (20 kV), $1162.05\ \text{J}$ (30 kV), $2223.15\ \text{J}$ (37 kV)。

由两种介质环境下的放电波形总结来看, 在相同的电容储能下, 氩气中的电流变化率总是更高, 这意味着能量注入速率更快, 电爆炸能在更短的过程中进行。在相同输入电压下, 水中多元合金电爆炸的能量沉积效率显著高于氩气环境中的金属丝。在气体中, 金属丝表面的烧蚀蒸气很容易先电离成低密度等离子体壳层, 电流随即部分转移到这个壳层, 而蒸馏水的高压与高介电强度能更有效抑制早期分流等离子体通道的形成, 推迟分流通道的建立, 因此能量沉积可以持续更久^[34]。

除此之外，水的强约束作用减缓了金属丝和放电通道的径向膨胀，电流密度可以维持得更高，单位体积焦耳热更集中，从而减少内部能量损失并提高等离子体密度与压强^[35]。沉积能量为金属丝的相变提供了必需的焦耳热，其大小直接决定了相变的剧烈程度与完全性^[36]。因此，水中与氩气环境下所实现的能量沉积水平的显著差异性可能会通过改变相变动力学过程，继而支配着最终合金产物的形貌、晶型与化学状态。

3.3 形貌与化学组成分析

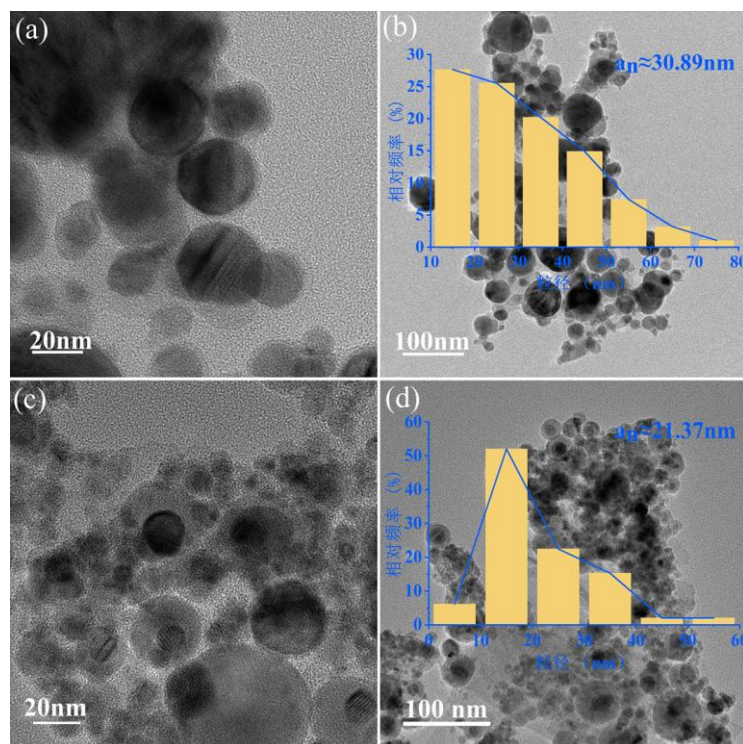


图4 不同介质下制备的 AlTiFeNiCu 基多组元纳米颗粒的 TEM 形貌与粒径分布：(a) 氩气环境下纳米颗粒的 TEM 图，(b) 氩气环境下纳米颗粒的 TEM 图及粒径分布，(c) 蒸馏水环境下纳米颗粒的 TEM 图，(d) 蒸馏水环境下纳米颗粒的 TEM 图及粒径分布

Fig.4. TEM morphology and particle size distributions of AlTiFeNiCu-based multicomponent nanoparticles prepared in different media: (a) TEM image of nanoparticles prepared in argon, (b) TEM image and particle size distribution of

nanoparticles prepared in argon, (c) TEM image of nanoparticles prepared in distilled water, (d) TEM image and particle size distribution of nanoparticles prepared in distilled water.

图 4(a-b)展示了在氩气保护环境下所制备五元纳米颗粒 (37 kV) 的 TEM 图像。分析结果表明, 该样品中的纳米颗粒粒径主要分布于 80 nm 以下, 小尺寸颗粒占主导, 且颗粒数量随粒径增大呈现递减趋势。颗粒形貌规则, 均为表面光滑的球形, 且分散性良好, 无明显团聚或粘连现象。如图 4(c-d)所示为蒸馏水环境下 37kV 电压制备的纳米颗粒的 TEM 图像, TEM 形貌表征表明, 所制备的纳米颗粒具有较为规则的球形形貌。然而, 小粒径颗粒表面边界不清晰, 且颗粒之间易发生紧密堆积和粘连团聚, 这一现象在粒径小于 30 nm 的颗粒中尤为突出。其粒径分布较为均一, 统计结果显示绝大部分颗粒的尺寸在 60 nm 以下, 其中由 10-20nm 粒径的纳米颗粒占比最高。粒径分析显示, 在蒸馏水中制备的纳米颗粒平均粒径 (21.37 nm) 较在氩气中制备的 (30.89 nm) 减少了约 30.8%, 水介质能够显著降低产物平均粒径, 但其对元素组成和局域成分分布的影响仍需进一步研究^[37]。两种介质中均可获得近球形纳米颗粒, 电爆炸后形成的金属蒸气/液滴在过饱和冷凝过程中发生快速成核与长大, 其中熔融液滴受表面张力作用倾向于收缩为球形, 随后在介质快速淬冷作用下凝固, 从而形成规则球形颗粒。

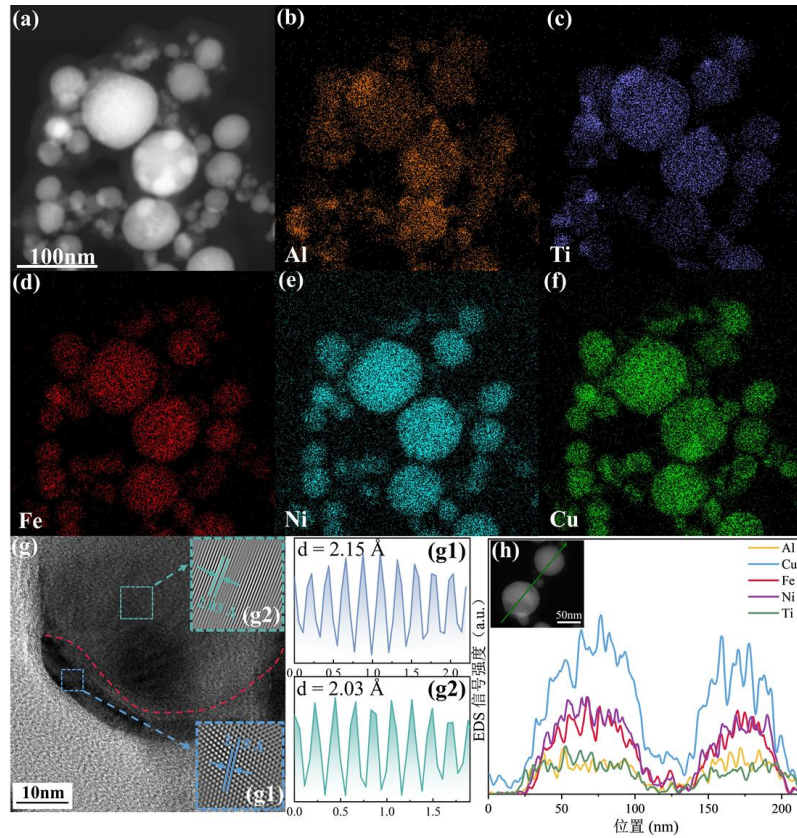


图5 氩气环境下制备的五元合金颗粒的微观形貌、元素分布及晶格结构表征：(a) HAADF-TEM 形貌图，(b-f) Al、Ti、Fe、Ni 和 Cu 元素的 TEM-EDS 面分布图，(g) HRTEM 图像及局部晶格条纹分析，(h) 五元合金颗粒的 TEM-EDS 线扫描结果

Fig.5. Microstructure, elemental distribution, and lattice structure characterization of the quinary alloy particles prepared under argon atmosphere: (a) HAADF-TEM image, (b–f) TEM-EDS elemental mappings of Al, Ti, Fe, Ni, and Cu, respectively, (g) HRTEM image with enlarged lattice-fringe regions and (h) TEM-EDS line-scan profiles of the quinary alloy particles.

图 5 展示了在氩气环境下制备的样品（37 kV）在 500 nm 尺度下的 TEM 图像及其对应的 EDS 元素面分布图。图 5 (a-f) EDS 面扫描分析结果显示，五种元素在所选区域内分布高度一致，未出现明显的宏观元素分离，表明样品中各元素具有优异分布均匀性。此外，观察到 Al 和 Ti 元素在部分颗粒内部存在轻微

偏析现象。后续图 5 (g) 通过高分辨率 HRTEM 进一步分析显示，颗粒内部具有清晰的晶格条纹，表明电爆炸产物具有较好的局部结晶性。但颗粒内部可观察到明显的相界面或结构分界区域，说明该颗粒并非完全均一的单相结构。对界面两侧选区进行晶格条纹分析后，其晶面间距分别约为 $2.15 \text{ \AA}$ 和 $2.03 \text{ \AA}$ ，说明颗粒中可能存在不同晶格结构并伴随多组元固溶引起的晶格畸变，图 5 (g1) 较大的晶面间距可能与 Al/Ti 参与的 BCC 型结构有关，而图 5 (g2) 较小的晶面间距则更接近 Fe/Ni/Cu 富集的 FCC 型合金相晶面间距，BCC 型结构在颗粒局部区域的分离形成，与 Al/Ti 元素的局部富集或偏析行为具有较好的对应关系。图 5 (h) EDS 线扫描结果进一步验证了颗粒内部的多元素分布特征。各元素信号强度存在明显差异，其中 Cu、Ni 和 Fe 的信号整体较强，并在颗粒主体区域呈现较明显的连续分布。相比之下，Al 和 Ti 的信号相对较弱，但在颗粒边缘或局部界面区域出现相对增强的分布特征，这论证了之前的 Al/Ti 富集的 BCC 构型局部分离形成的猜测。由此可见，氩气最终产物表现出一定局域成分波动和多相共存特征。

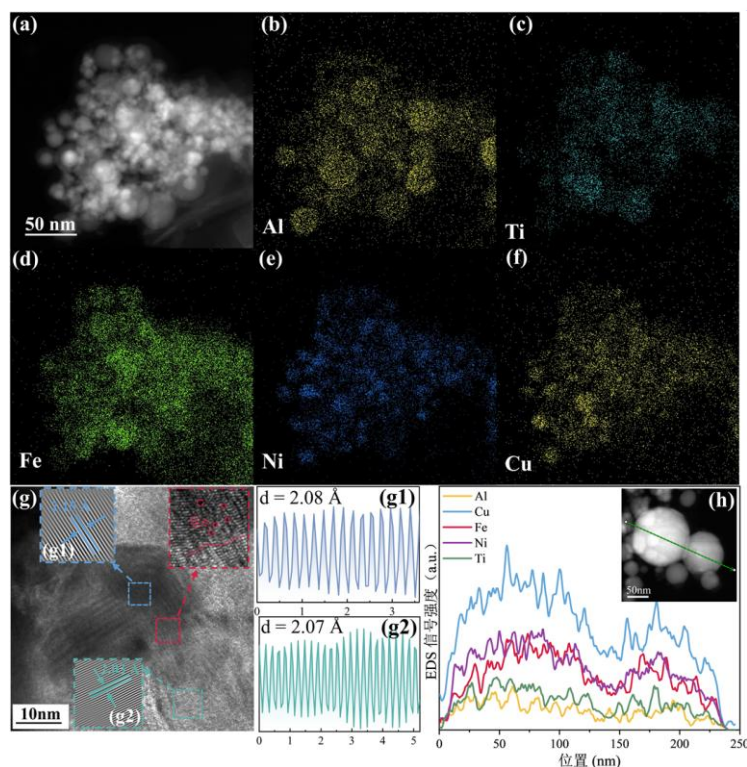


图6 蒸馏水环境下制备的五元合金颗粒的微观形貌、元素分布及晶格结构表征：(a) HAADF-TEM 形貌图，(b-f) Al、Ti、Fe、Ni 和 Cu 元素的 TEM-EDS 面分布图，(g) HRTEM 图像及局部晶格条纹分析，(h) 五元合金颗粒的 TEM-EDS 线扫描结果

Fig.6. Microstructure, elemental distribution, and lattice structure characterization of the quinary alloy particles prepared under distilled water atmosphere: (a) HAADF-TEM image, (b–f) TEM-EDS elemental mappings of Al, Ti, Fe, Ni, and Cu, respectively, (g) HRTEM image with enlarged lattice-fringe regions and (h) TEM-EDS line-scan profiles of the quinary alloy particles.

如图 6 展示了蒸馏水中制备样品（37kV）50nm 尺度下的 TEM 图像及其对应的 EDS 元素分布图。结果表明，Al、Ti、Fe、Ni 和 Cu 五种元素在观测区域内均可被检测到，且整体分布范围与颗粒聚集区域基本一致，说明多种金属组元共同参与了颗粒形成过程。然而，不同元素在不同颗粒中的相对富集程度存在明显差异且偏析现象不再仅局限于 Al/Ti 两种元素，表明产物并非完全均一的单相固溶结构，而是存在一定的局域成分波动。图 6(g) 的 HRTEM 图像进一步表明，颗粒内部存在大面积连续且清晰的晶格条纹，表明 37 kV 水介质条件下制备的颗粒仍具有较高的结晶度，而非以无定形结构为主。多个选区的晶面间距较为接近。例如，图 6(g1) 和图 6(g2) 中晶格条纹分析得到的晶面间距分别约为 2.08 Å 和 2.07 Å，二者差异较小，说明颗粒整体晶型一致性较高。此外，在相邻颗粒接触区域可观察到明显的晶格错配界面，并伴随局部晶格扭曲和畸变。这说明水中样品的团聚并非简单颗粒堆叠，而可能来源于独立成核颗粒在液相扰动作用下发生碰撞接触，并在水介质快速淬冷过程中被迅速冻结。图 6(h) 的 EDS 线扫描结果呈现出与氩气环境下相似的特征，Al、Ti、Fe、Ni 和 Cu 五种元素在颗粒

区域内整体呈共分布特征，未观察到单个颗粒内部明显的元素分离现象。因此，水介质 37 kV 样品中的元素分布差异主要表现为不同颗粒之间的成分波动，而非颗粒内部的显著相分离。综合来看，两种介质下的差异不宜简单归因于能量沉积不足或相变不充分，还与蒸馏水介质中的强约束和复杂气泡动力学有关^[22, 24]。水介质可能通过限制爆炸产物膨胀并改变冷凝环境，进一步影响金属蒸气/液滴的混合、碰并和快速冻结过程^[22, 28]。在这种受限、局域化的冷凝环境中，多组元金属蒸汽之间的充分混合程度降低，从而更容易促进元素偏析和相分离。

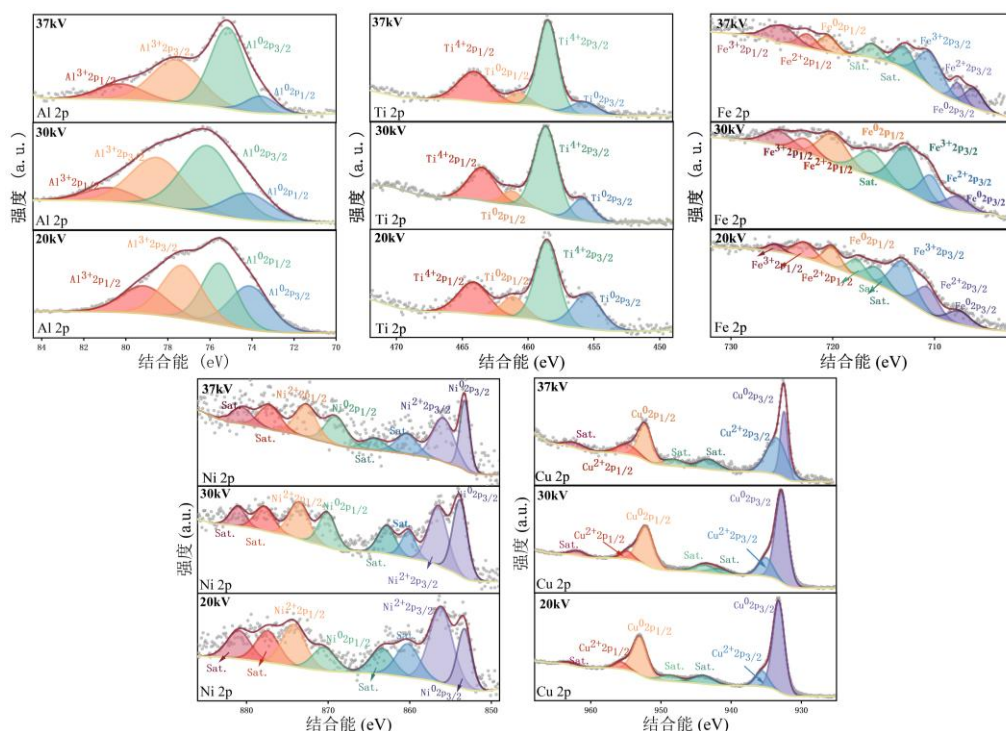


图7 氩气环境下制备的五元合金颗粒的XPS图像

Fig.7. The XPS images of quinary alloy particles prepared in an argon atmosphere.

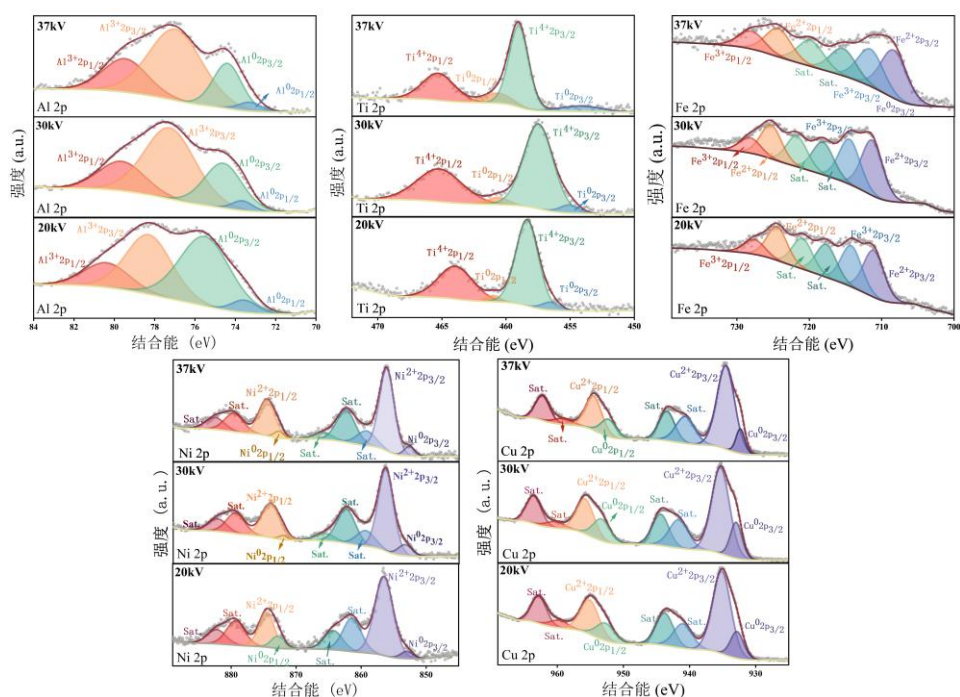


图8 蒸馏水环境下制备的五元合金颗粒的XPS图像

Fig.8. The XPS image of the quinary alloy particles prepared in a distilled water environment.

图 7 和 8 分别展示了样品的 X 射线光电能谱 (XPS) 分析结果,可以清晰地观察到 Al、Ti、Fe、Ni 和 Cu 等元素的特征峰,证明样品中包含预期的组元元素。各元素的高分辨谱进一步揭示了其化学状态。XPS 对表面高度敏感,能够反映合金纳米颗粒表面氧化情况。氩气环境中制备样品的 XPS 谱图显示,五种被测元素的金属态组分比例整体高于蒸馏水环境中的产物,说明惰性气氛有利于颗粒近表层金属态组分的保留。相比之下,蒸馏水环境中样品的金属态信号减弱,而氧化态组分相对增强,表明水介质中颗粒表面发生了更明显的氧化或羟基化反应。这可能与电爆炸过程中金属蒸气或新生纳米颗粒表面与 H_2O 及其分解产生的 O/OH 等活性物种反应有关。从输入电压的影响来看,电压变化对表面元素价态的调控作用弱于介质环境,但仍会引起部分元素价态组分的变化。氩气环境下,随着电压上升 Al^{3+} , Ni^{2+} 含量呈现降低趋势, Ti^{4+} , Cu^{2+} 含量呈现增加趋势,说明电压升高并未导致各元素表面氧化态同步变化,而是引起了元素选择性氧化

和表面化学态重排。水环境中，表面整体呈氧化态，随电压升高，元素的各价态组分变化不大。

3.2 物相结构与元素组成分析

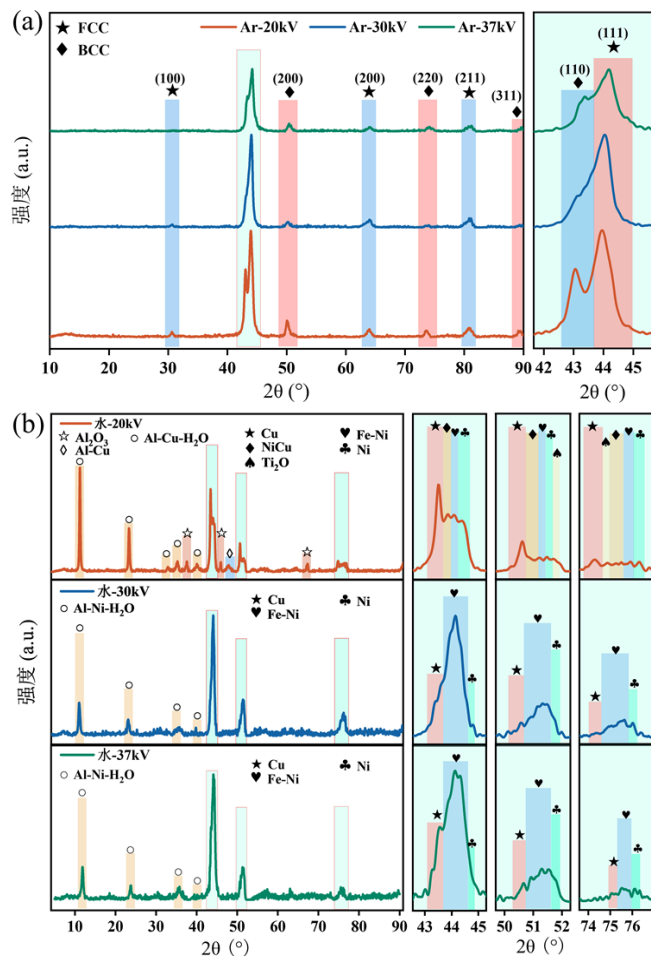


图9 不同环境下制备的五元合金颗粒的XRD图谱：(a)氩气，(b)蒸馏水

Fig.9. The XRD patterns of quinary alloy particles prepared under different environments: (a) argon gas, (b) distilled water.

表 3 氩气和蒸馏水环境下电爆炸产物的 XRD 分峰拟合与结构参数

Table 3. XRD peak fitting and structural parameters of electrical explosion products under argon and distilled water environments.

样品	晶面间距($\text{\AA}$)	晶格微应变 $\varepsilon(\%)$	$\delta \times 10^{-3} (\text{nm}^{-2})$
Ar-20	BCC (110)	2.10	4.84
	FCC (111)	2.06	7.79
	相含量/%	BCC :FCC = 35.09% : 64.91%	
Ar-30	BCC (110)	2.09	14.89
	FCC (111)	2.05	5.62
	相比例	BCC :FCC = 56.71% : 43.29%	
Ar-37	BCC (110)	2.09	16.56
	FCC (111)	2.06	5.35
	相含量/%	BCC :FCC = 32.26% : 67.74%	
水-20	AlNi-H ₂ O (001)	7.40	10.93
	Cu (111)	2.08	2.76
	NiCu (111)	2.06	1.94
	FeNi (111)	2.05	3.17
	Ni (111)	2.04	3.36
	相含量/%	AlNi-H ₂ O : Cu : NiCu : FeNi : Ni = 30.70% : 32.31% : 6.69% : 15.18% : 15.12%	
水-30	AlNi-H ₂ O (001)	7.51	19.76
	Cu (111)	2.08	8.78
	FeNi (111)	2.06	4.13
	Ni (111)	2.05	6.46
	相含量/%	AlNi-H ₂ O : Cu : FeNi : Ni = 13.45% : 30.01% : 3.49% : 53.04%	
水-37	AlNi-H ₂ O (001)	7.41	19.32
	Cu (111)	2.08	3.69
	FeNi (111)	2.05	5.86
	Ni (111)	2.04	4.51
	相含量/%	AlNi-H ₂ O : Cu : FeNi : Ni = 12.06% : 14.35% : 39.93% : 33.66%	

图 9 给出了氩气和蒸馏水介质中制备产物的 XRD 图谱。为进一步明确不同样品的相组成,对主要衍射峰进行了分峰拟合,并计算了对应晶面间距、晶格微应变、位错密度及相对相含量,结果如表 3 所示。图 9 (a)显示了不同输入电压下氩气环境中电爆炸产物的 XRD 图谱。产物的主要衍射峰可大致归属于 BCC 型和 FCC 型结构,其峰位分别与 AlNi_2Ti (PDF#65-4198)和 Fe_3Ni_2 (PDF#65-5131)较为接近,相关 PDF 卡片仅用于辅助判断晶体结构类型,而不代表产物为金属

间化合物。与此同时，XRD 中未观察到明显的各元素单质峰，说明金属组元主要以合金化形式存在，形成了 FCC/BCC 型多组元合金相，与 HRTEM 表征结果一致。分峰拟合结果表明，Ar-20、Ar-30 和 Ar-37 样品均可分解出 FCC(111) 和 BCC(110) 等特征衍射峰，且氩气环境下不同输入电压对产物的 FCC/BCC 相比例及晶体缺陷特征具有明显影响。除此之外，还观察到了伴随电压值的上升 FCC 和 BCC 相峰整体向右偏移的现象，这可归因于小溶质原子进入晶格间隙，晶胞收缩，衍射峰右移。在较低电压下，能量输入有限，多组元金属丝的汽化和混合程度不足，表现出较强的 FCC 倾向，Ar-20 样品中 FCC 组分的晶格微应变和位错密度相比其他样品中的 FCC 组分最高，说明了 FCC 相中存在更明显的固溶畸变。当电压升高到 Ar-30 kV 时，输入能量明显增加，金属丝汽化程度和多元素混合程度提高，Al、Ti、Ni 等元素更充分参与固溶和相重构。Al 和 Ti 的加入会降低体系平均价电子浓度，并增强 BCC 结构的形成倾向，因此 BCC 相比比例升高到 56.71%。微应变从 4.84% (Ar-20) 增加到 14.89% (Ar-30)，位错密度从增加到 $25.16 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ，说明中等电压下 BCC 相大量形核并快速凝固，内部晶格畸变和缺陷密度大幅增加。但是当电压进一步升高到 Ar-37 kV 时，BCC 相比比例反而降低到 32.26%，FCC 相重新升高到 67.74%。这说明高电压不利于 BCC 形核。37 kV 时，更高的能量输入促进了金属丝的充分汽化、混合以及凝固前的原子扩散，使体系中的元素分配更加明显。由于 Fe、Ni 和 Cu 等含量较高的元素更倾向于形成 FCC 固溶结构，FCC 相在快速凝固过程中优先生长并成为主导相。与此同时，原子半径较大且具有 BCC 稳定化倾向的 Al 和 Ti 在 FCC 晶格中的固溶受到限制，可能更倾向于在局部区域富集，并参与 BCC 型结构形成。BCC 相中由于富集了较大尺寸的 Al/Ti 原子，其晶格畸变显著增强，表现为最高的微应变 (16.56%) 和位错密度 ($31.01 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$)，而 FCC 晶格畸

变则显著下降。

图 9 (b)展示了水中金属丝爆制备的粉末的衍射图谱。由图水-20kV, 最高峰(11.96°)与 Cu-Al 基水合相(PDF#46-0099)一致, 但向左偏移。除此之外, 还观察到了 Al_2O_3 的衍射峰(PDF#74-2206)和 Al_2Cu 的衍射峰(PDF#89-1980)。44°、51°和 75°附近的三个峰可被进一步分峰为几个峰的叠加, 包括峰强最高的 Cu (PDF#70-3039), 以及 NiCu (PDF#65-9047)、 FeNi_3 (PDF#65-3244)、Ni (PDF#65-0380)和 Ti_2O (PDF#11-0218)。表明低电压下金属组元的汽化和混合程度有限, 水介质反应和分离相形成较为明显。当输入电压升高时, Cu-Al 基水合相相对含量明显降低至 13.45%和 12.06%, 说明较高能量输入有助于削弱水合物相关相的形成。输入能量提高后衍射峰的峰强占比发生显著变化, 41°、51°和 75°附近的三个峰呈现为似单一峰结构, 峰值相比 20kV 工况向右偏移, 30kV 和 37kV 工况可分峰为 FeNi 的相关化合物的峰(PDF#65-3244), Cu (PDF#70-3039)和 Ni (PDF#87-0712)的峰。蒸馏水-30kV 时 Ni 相比比例显著升高至 53.04%, Cu 相仍保持较高比例(30.01%), 而 FeNi 相仅为 3.49%, 仍存在明显的金属分离相。当电压进一步升高至 37 kV 时, FeNi 相比比例显著升高至 39.93%, 说明更高能量输入使 FeNi 相关合金相成为主要组成之一。与此同时, FeNi 相的晶格微应变由 3.17% 逐步升高至 4.13% 和 5.86%, 位错密度由 $1.18 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 升高至 $1.99 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ 和 $4.01 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$, 表明其他金属原子也可能参与多元固溶杂化过程, 从而加剧晶格畸变并引入更多缺陷结构, 使合金相在快速非平衡凝固过程中保留较高的微应变和位错密度。综合几种储能的 XRD 图谱来看, 蒸馏水中丝爆易形成水合物相关相和分离金属相, 提高电容储能值能够显著减少产物中的杂质, 使产物呈现出以 FeNi 化合物为主的 BCC 固溶体结构, 但产物仍保持多相共存特征。

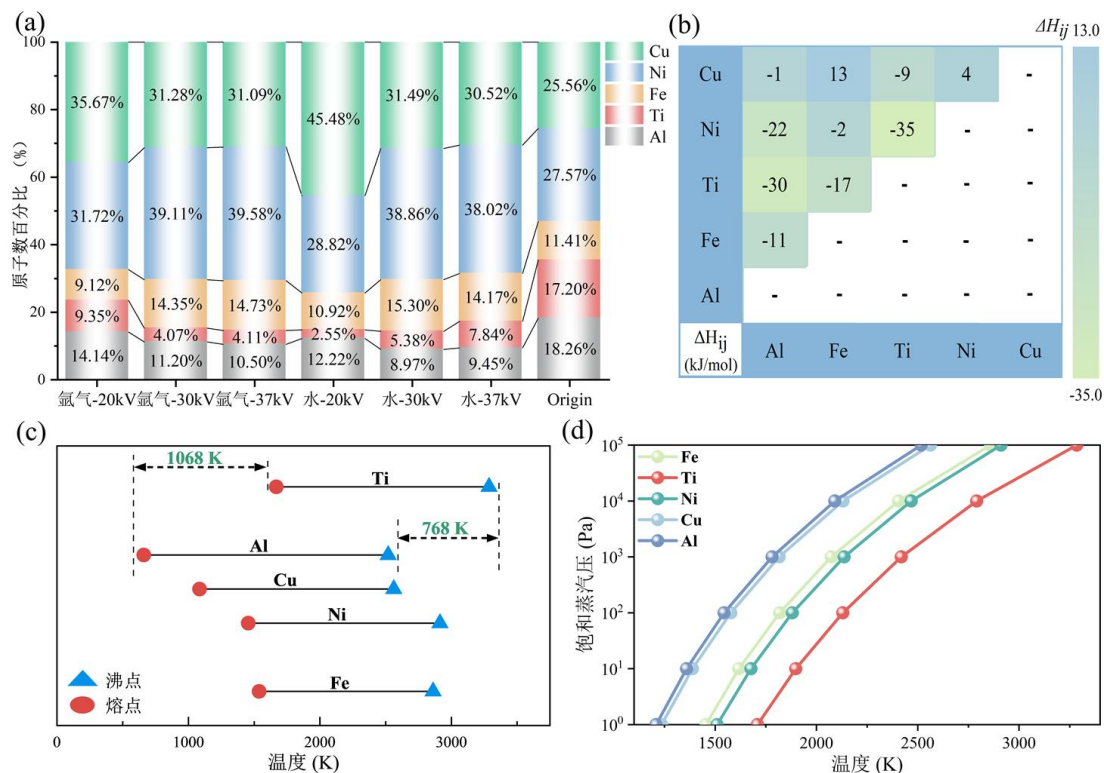


图10 (a) 氩气和蒸馏水环境下制备的五元合金颗粒的ICP-OES结果, (b) AlTiFeNiCu 体系二元混合焓矩阵, (c) 各元素熔点与沸点对比, (d) 各元素饱和蒸气压随温度变化关系

Fig.10. (a) The ICP-OES results of the quinary alloy particles-prepared in an argon and distilled water environment, (b) Binary mixing enthalpy matrix of the AlTiFeNiCu system, (c) Comparison of melting and boiling points of constituent elements and (d) Temperature-dependent saturated vapor pressure of constituent elements.

图 10 展示了不同介质和输入电压下电爆炸产物的元素组成及相关热物性参数。图 10 展示了在不同放电电压（20/30/37 kV）及介质环境（氩气、水）下获得的多元合金粉末的元素组成分布（ICP-OES 测定结果）。与原始金属丝成分相比，电爆炸产物中 Cu、Ni 和 Fe 的相对含量整体较高，而 Al 和 Ti 的含量明显降低，说明多元金属丝在电爆炸、汽化、冷凝和产物收集过程中存在一定的选择性流失现象。首先从热物性角度看，在氩气和蒸馏水环境下，随输入电压提

高Cu含量逐渐下降至 31%，Al含量降低至9%左右，而Ni含量逐渐增加至39%左右，Fe 含量整体也呈现增加趋势，增加至 14%左右。由图10 (c, d)显示，Al、Cu、Ni、Fe 和 Ti 的熔点、沸点及饱和蒸气压存在明显差异，这会影响电爆炸过程中各元素的汽化程度、蒸气输运和冷凝顺序，提高输入能量有助于增强高熔沸点金属组元的汽化与混合，使其更充分参与后续冷凝成核和纳米颗粒形成过程。从热力学相互作用角度看，图10 (b) 中混合焓矩阵显示，Ti-Ni、Al-Ti 和 Al-Ni 之间具有较大的负混合焓，分别约为 -35、-30 和 -22 kJ/mol，说明这些元素对之间具有较强化学亲和力，有利于局部合金化或固溶保留。相反，Fe-Cu 和 Ni-Cu 的混合焓分别为 13 和 4 kJ/mol，表明 Cu 与 Fe/Ni 之间存在较弱混合或偏析倾向。更易以富 Cu 相或分离金属相形式保留，这与水中样品 XRD 分峰结果中观察到 Cu 单质相对应。水介质的快速淬冷作用会进一步使 Cu 组分在冷凝过程中被快速冻结并以单质或富 Cu 相形式析出。随着输入能量升高，Fe、Ni 和 Ti 等组元的汽化、混合及合金化程度提高，Cu 的相对富集程度降低。此外还发现，原始成分中 Al 和 Ti 的原子分数分别约为 18% 和 17%，而氩气样品中 Al 和 Ti 分别降至约 10%-14% 和 4%-9%，水介质样品中 Al 和 Ti 分别约为 9%-12% 和 3%-8%。在氩气环境中，可能与合金纳米颗粒形成过程中对大原子半径元素的晶格排斥效应有关，因此元素混合更充分的情况下均匀固溶受限，这一结果与 XRD 分峰和 HRTEM 晶格分析结果相互印证^[26]。对于水介质样品，Al 和 Ti 易与 H₂O、溶解氧或活性氧/羟基物种反应，形成氧化物、水合物或超细胶体产物，并在收集过程中部分损失^[27]。随着输入电压升高，金属间相变时差缩短，混合程度增强，同时 Ni-Ti、Al-Ti 和 Al-Ni 之间较大的负混合焓有利于局部合金化和固溶保留。

表 4 不同样品及实验条件下 AlTiFeNiCu 基多组元产物的热力学参数对比

Table 4. Comparison of thermodynamic parameters of AlTiFeNiCu-based multicomponent products under different experimental conditions.

样品	$\delta(\%)$	ΔS_{mix} (J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	VEC	Ω	
初始	6.76	13.01	-16.47	7.72	1.21	
Ar	Ar-20	5.95	12.04	-8.96	8.62	2.03
	Ar-30	5.14	11.51	-4.48	9.00	3.96
	Ar-37	5.08	11.47	-4.25	9.04	4.19
蒸	水-20	4.85	10.89	-1.49	9.23	10.76
馏	水-30	5.12	11.57	-4.47	9.06	4.05
水	水-37	5.54	11.88	-6.87	8.89	2.71

最终产物的实际元素比例可能与初始金属丝配比存在明显偏离，仅依据初始设计成分计算热力学参数，难以准确反映最终产物的实际合金化状态。表4给出了ICP-OES 实测成分计算得到的 AlTiFeNiCu 基多组元产物热力学参数。由于水中样品存在氧化物/水合氧化物及分离金属相，相关热力学参数仅作为金属组元合金化倾向的参考，而不直接作为固溶相形成的判据。基于实测成分计算得到的 Ar-20、Ar-30 和 Ar-37 样品的 δ 为 5.08%–5.95%， ΔS_{mix} 为 11.47–12.04 J·mol⁻¹·K⁻¹， ΔH_{mix} 为 -8.96 至 -4.25 kJ·mol⁻¹， Ω 均大于 1.1，说明氩气产物仍具有一定的多组元固溶体形成倾向。然而，氩气样品的 VEC 升高至 8.62–9.04，按照 VEC 判据其整体成分更倾向于形成 FCC 固溶相。但 XRD 结果显示，氩气产物仍呈现 FCC/BCC 双相共存特征。这表明平均成分热力学参数能够反映体系整体的固溶形成趋势，但难以完全描述电爆炸纳米颗粒中的实际局域结构。

正如ICP-OES 结果分析，电爆炸过程中不同元素的汽化、冷凝和成核行为存在差异，最终产物已偏离初始平均成分。考虑到之前的TEM-EDS分析和XRD分析均得出了相同的结论，即Al、Ti 原子半径相对较大、与 Fe/Ni/Cu 主导晶格之间存在一定尺寸失配，局部 Al/Ti/Ni 或 Al/Ti/Fe 富集区域更有利于稳定 BCC 型结构，而 Fe/Ni/Cu 相对富集区域则更有利于形成 FCC 固溶相。金属丝电爆

炸过程具有微秒尺度快速加热、汽化、冷凝和淬冷等非平衡特征，不同元素的汽化、迁移和冷凝行为并不同步，这种局部成分波动更可能被有效保留下来，因此呈现出了有别于热力学参数预测的双相结构特征。

3.4 介质环境对高熵合金纳米颗粒磁行为与界面稳定性的影响

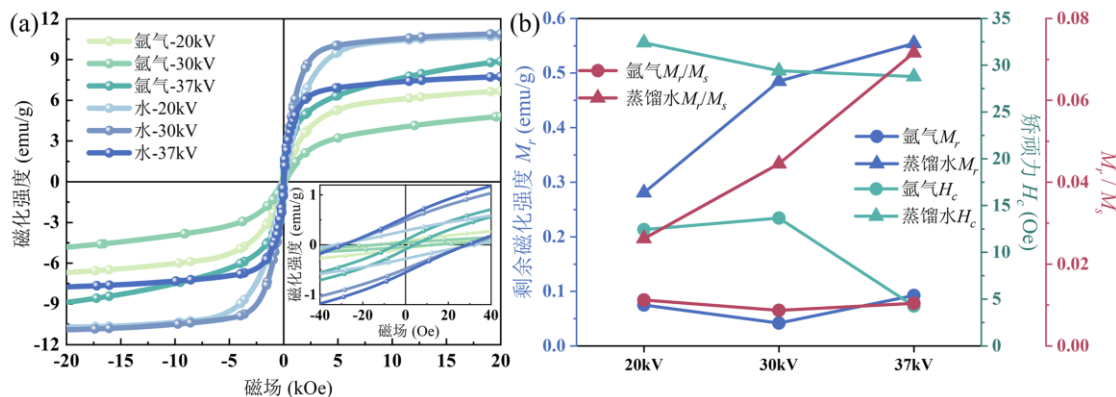


图11 不同介质和输入电压下电爆炸产物的静态磁性能分析：(a) 氩气和蒸馏水环境中不同输入电压下样品的磁滞回线，插图为低磁场区域的局部放大图，(b) 不

同样品的剩余磁化强度 (M_r)、矫顽力 (H_c) 和剩磁比 (M_r/M_s) 对比

Fig.11. Static magnetic property analysis of the electrical explosion products prepared under different media and input voltages: (a) magnetic hysteresis loops of the samples prepared in argon and distilled water at different input voltages, with the inset showing the enlarged low-field region, (b) comparison of remanent magnetization (M_r), coercivity (H_c) and remanence ratio (M_r/M_s) of different samples.

如图 11 所示，不同介质和输入电压下电爆炸产物的磁化曲线均呈现狭窄、近似闭合型磁滞回线，表明各样品均具有一定软磁特征。相同输入电压下，尽管两种介质下强磁元素（Fe、Ni）含量相近，其磁化行为仍表现出显著差异，说明磁响应并不单纯由 Fe、Ni 含量决定，而与产物的相组成、局域元素分布和界面结构密切相关。氩气环境中样品整体表现出较低的近似饱和磁化强度 (M_s)、剩磁 (M_r) 和矫顽力 (H_c)。同时，氩气样品均在高外场下磁化强度仍呈缓慢增加

趋势，说明其磁化过程并未达到完全饱和。Ar-20、Ar-30 和 Ar-37 样品的平均矫顽力分别约为 12.44、13.67 和 4.27 Oe，平均剩磁分别约为 0.075、0.042 和 0.093 emu/g，其 M_s 与 Fe、Ni 元素含量有关。其中 Ar-37 样品的矫顽力最低，说明其磁化反转阻力较小，磁滞损耗倾向较弱。氩气样品的 M_r/M_s 和 H_c 与前述 XRD 分析得到的 BCC/FCC 相比比例变化具有一定对应关系。当 BCC 与 FCC 相比比例较为接近时，即 Ar-30 样品，双相界面和局部结构差异可能增强磁矩翻转过程中的钉扎作用，因此表现出相对较高的矫顽力和较低的剩磁比。随着 FCC 相在 Ar-37 样品中进一步占主导，磁化反转阻力减小，矫顽力降低，同时仍保持较低的剩磁比（约 0.01）。已有研究表明，软磁合金的磁性能与电子结构、局域原子排列以及短程/中程有序密切相关，局域结构差异会进一步影响磁矩分布、磁畴响应和有效磁各向异性^[38]。因此可以推测，Ar-30 样品中相对均衡的 FCC/BCC 双相结构一方面增加了磁畴壁运动和磁矩翻转的界面阻碍，使 H_c 增大，另一方面也增强了磁矩取向的不均匀性，使撤除外场后的磁矩协同保持能力降低，从而导致 M_r/M_s 减小。水介质样品相比氩气环境下样品较高的 M_s 可能与 FeNi 相关合金相及 Ni 等磁性富集相的形成有关。相比之下，氩气样品中 Fe、Ni 等磁性元素更多参与 BCC/FCC 型多组元合金相形成，其局域磁矩受到 Al、Ti、Cu 等非强磁元素固溶稀释以及复杂配位环境的影响，从而降低了平均磁矩和高场磁化强度。结合 XRD 分析可知，低电压下水中产物含有较多水合物相关相、Cu 分离相及复杂多相结构，可能形成更多缺陷、界面应力或表面无序结构，这些因素会增强磁矩钉扎效应，提高有效磁各向异性能垒，从而导致矫顽力增加 (32.41 Oe)^[39]。随着输入电压升高，FeNi 相关合金相和 Ni 等磁性组分的贡献增强，Fe/Ni 局部磁性相之间的铁磁交换作用和磁耦合增强，因此 M_r 和 M_r/M_s 增大。总体而言，氩气环境下形成的 BCC/FCC 型多主元合金相有助于通过成分协同和

结构调控优化磁响应^[40]。相比之下，水介质样品虽然具有较高的磁化强度和剩磁保持能力，但其磁滞行为更明显，软磁特征相对弱于氩气样品。

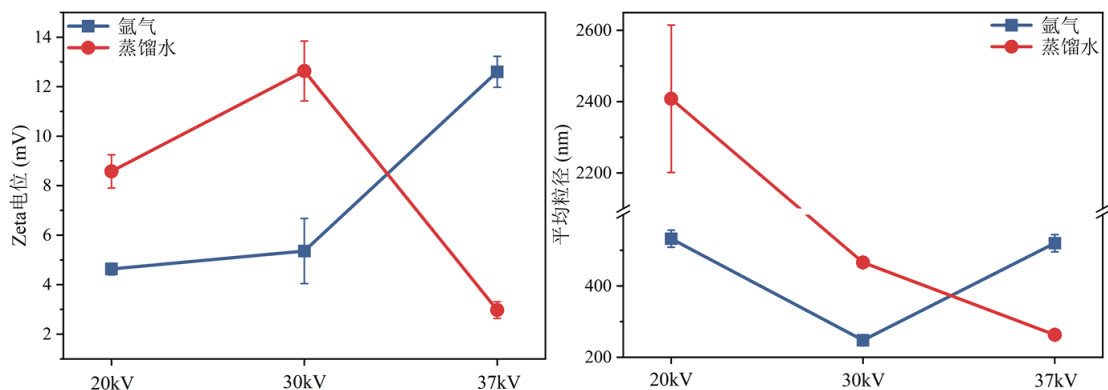


图12 DLS测得的五元合金颗粒分散特性: (a) Zeta 电位, (b) 水合动力学粒径分布

Fig.12. DLS characterization of the dispersion behavior of quinary alloy particles:

(a) Zeta potential and (b) hydrodynamic size distribution.

图 12 中给出了不同介质和输入电压下五元合金颗粒的 Zeta 电位和 DLS 平均水合动力学粒径。总体来看，各样品的 Zeta 电位绝对值均较低，仅为 3~13 mV，表明体系主要依赖弱静电排斥维持分散状态，颗粒在液相中更容易受到范德华力、磁性相互作用及高表面能驱动而发生团聚。因此，本文仅将 DLS 结果用于分析颗粒在液相中的相对分散/团聚趋势，而不将其作为一次颗粒真实尺寸的确定依据。氩气介质下，随着输入电压升高，Zeta 电位绝对值整体呈上升趋势，说明颗粒表面带电程度有所增强。氩气介质下，Zeta 电位整体呈上升趋势，说明颗粒表面带电能力有所增强，而 DLS 粒径并未同步减小仍维持近数百纳米量级，表明氩气样品在液相中仍存在明显二次团聚现象。该结果说明，表面电荷引起的静电排斥作用并不是控制氩气样品团聚行为的唯一因素。颗粒团聚还可能受到纳米颗粒高表面能、范德华吸引、磁性相互作用以及颗粒间碰撞聚集等因素的共同影响，过高的输入能量可能增强颗粒间碰撞或局部熔结倾向，并不有利于粒子分散。蒸馏水介质下的变化趋势与氩气介质存在明显不同。蒸馏水-20 样品的 DLS

粒径达到微米级，这可能与低电压条件下金属丝汽化和混合不充分有关，从而导致液相中出现大尺度团聚体。而水中较高输入能量有助于减少大尺寸团聚体的形成，这得益于金属组元更充分的汽化、混合，以及蒸馏水介质快速淬冷作用的共同影响。低输入电压下，水介质样品中氧化物和水合物相关相含量较高，这些产物虽然可能提高颗粒表面亲水性，并通过表面羟基的质子化/去质子化过程改变颗粒表面净电荷，从而影响 Zeta 电位，但过量或分布不均的氧化/水合物也可能促进颗粒间桥连和絮凝，从而形成较大的团聚体。综合磁性能与 Zeta 电位结果可知，氩气介质下较高能量输入不仅有利于形成结构均匀、界面稳定的纳米颗粒体系，同时通过降低磁各向异性和磁滞效应，进一步赋予材料更佳的软磁特性。

4 结论

本文以 AlTiFeNiCu 多元金属丝为研究对象，开展了氩气和蒸馏水介质中的电爆炸制备实验，系统比较了不同输入电压下放电行为、能量沉积特征及高熵合金纳米颗粒的结构演化规律。结果表明，介质环境不仅改变了多元金属丝电爆炸过程中的能量输入方式和电热相变行为，也进一步影响了后续纳米颗粒的成核、生长、元素混合及相形成路径。

在物相结构与元素分布方面，氩气中产物主要为 BCC 与 FCC 双相固溶相，随着电压升高，衍射峰右移且 FCC 相比比例增加，提高输入能量能够促进金属丝汽化、混合和凝固前原子扩散，但不同元素的局域分配和结构稳定化作用会进一步影响 FCC/BCC 相竞争。水环境则呈现出更复杂的反应路径，低压（20kV）下产物中存在 Cu-Al 水合物及 Al_2O_3 等杂质相，表明元素独立成核倾向显著，而提高电压（30/37kV）后，杂质相被抑制，主相转变为以 FeNi 基 FCC 固溶相，但仍伴随少量水合氧化物。进一步揭示了其在颗粒间元素分布的高度异质性，说明水中极高冷却速率会影响最终产物的相组成和局域分布。水介质虽然能够增强

能量沉积，但其引入的水/溶解氧反应和局部非均匀冷凝环境也会促进偏析，水中爆炸的气泡动力学也会使金属蒸汽的冷凝和反应被限制在局部微环境中，从而削弱多组元蒸汽的均匀混合并促进元素偏析和相分离。

在颗粒形态、表面状态与分散稳定性方面，两种介质中均可获得近球形纳米颗粒，说明电爆炸过程中形成的高温金属蒸汽和熔融微液滴在表面张力驱动下发生球化，并在周围介质的快速冷却作用下被凝固保留，这是两种介质中颗粒呈球形的共同物理机制。粒径范围小于 100nm，但水介质中小尺寸颗粒（<30nm）数量更多且团聚严重，证明其表面能较高，这也说明更极端的液相淬冷作用有利于提高成核速率并限制颗粒长大。介质环境会影响颗粒表面价态、氧化状态及液相分散行为。Zeta 电位和 DLS 结果进一步说明，各样品静电排斥作用整体较弱。氩气环境中颗粒的分散稳定性随电压升高持续改善（37kV 时 Zeta 电位达 +12.40mV），而水环境中过高输入能量可能诱发水中颗粒的团聚加剧。

在磁学行为方面，尽管氩气和水介质下产物的 Fe、Ni 含量接近，但其磁滞特征存在明显差异。氩气样品表现出较低矫顽力和近线性高场磁化响应，说明均匀的元素分布和较低界面无序度有利于降低有效磁各向异性能垒。而水中样品因相分离、界面无序及局部氧化/水合结构的存在，矫顽力明显升高。上述结果表明，电爆炸产物的磁性能不仅取决于铁磁元素含量，还受到介质调控下相结构、元素分布和界面状态的共同影响。综上所述，对比两种介质下产物的结构演化，有助于理解电爆炸极端非平衡条件下纳米颗粒成核、长大及相形成机制，揭示元素偏析与固溶形成的竞争关系，并为调控产物分散稳定性和磁学行为提供依据。

参考文献

- [1] Xin Y, Li S, Qian Y, Zhu W, Yuan H, Jiang P, Guo R, Wang L 2020 *ACS Catal.* **10** 11280
- [2] Kumari P, Gupta A K, Mishra R K, Ahmad M S, Shahi R R 2022 *J. Magn. Mater.* **554** 169142
- [3] Liang L, Wu J, Yin Z, Kong C, Pervikov A, Shi H, Li X, Qiu A 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 053502
- [4] Jiang D, Yuan Z, Zhu Z, Yao M 2024 *Mater.* **17** 534
- [5] Yeh C H, Hu C H, Wu H T, Hsu W D, Liu B H, Liaw P K, Shih C F 2024 *Mater. Today Adv.* **24** 100540
- [6] Hu X Z, Chen X L, Xu Z L, Zhang D B, Liu J, Xia A L 2025 *Acta Phys. Sin.* **74** 126101 (in Chinese) [胡绪照, 陈翔凌, 徐震霖, 张电宝, 刘婧, 夏爱林 2025 *物理学报* **74** 126101]
- [7] Yao Y, Dong Q, Brozena A, Luo J, Miao J, Chi M, Wang C, Kevrekidis I G, Ren Z J, Greeley J, Wang G, Anapolsky A, Hu L 2022 *Science* **376** eabn3103
- [8] Meng Y, Shen S K, Wang Y N, Ding W D, Zhang Y M, Yan J Q 2023 *High Voltage Eng.* **49** 2671 (in Chinese) [孟杨, 申赛康, 王亚楠, 丁卫东, 张永民, 闫家启 2023 *高电压技术* **49** 2671]
- [9] Liang L, Wu J, Yin Z, Kong C, Pervikov A, Shi H, Li X, Qiu A 2024 *Applied Physics Letters* **124** 053502
- [10] Kurlyandskaya G V, Bhagat S M, Bagazeev A V, Medvedev A I, Ballesteros A, Beketov I V, Safronov A P 2016 *J. Phys. Chem. Solids* **98** 255
- [11] Kurlyandskaya G V, Safronov A P, Bhagat S M, Larrañaga A, Bagazeev A V 2018 *J. Magn. Mater.* **465** 156
- [12] Kurlyandskaya G V, Madinabeitia I, Beketov I V, Medvedev A I, Larrañaga A, Safronov A P, Bhagat S M 2014 *J. Alloys Compd.* **615** S231
- [13] Beketov I V, Safronov A P, Medvedev A I, Alonso J, Kurlyandskaya G V, Bhagat S M 2012 *AIP Adv.* **2** 022154
- [14] Song K, Kim W, Suh C Y, Shin D, Ko K S, Ha K 2013 *Powder Technol.* **246** 572
- [15] Lozhkomoev A S, Pervikov A V, Kazantsev S O, Sharipova A F, Rodkevich N G, Toropkov N E, Suliz K V, Svarovskaya N V, Kondranova A M, Lerner M I 2021 *J. Nanopart. Res.* **23** 73
- [16] Yin Z, Wu J, Liang L, Kong C, Pervikov A, Shi H, Li X 2023 *J. Alloys Compd.* **966** 171594
- [17] Suliz K, Miller A, Ivanov K, Pervikov A 2022 *Powder Technol.* **404** 117491
- [18] Suliz K V, Pervikov A V 2023 *Phys. Chem. Aspects St.* 851
- [19] Suliz K V, Sdobnyakov N Y, Pervikov A V 2023 *Phys. Chem. Aspects St.* 861
- [20] Suliz K V, Pervikov A V 2025 *Phys. Chem. Aspects St.* 211
- [21] Wang K, Zhang S, Wang J, Li Z, Zhou W 2025 *Nanomaterials-Basel* **16** 40
- [22] Hu H, Li D, Zheng J, Duan C, Zhang Z 2024 *Phys. Fluids* **36** 102112
- [23] Gao Y, Yang T, Wang C, Sun Y 2025 *Appl. Ocean Res.* **154** 104407
- [24] Kotov Y A 2003 *J. Nanopart. Res.* **5** 539
- [25] Xu C, Liu Z, Zou X, Wang X 2022 *Nano* **17** 2250082
- [26] Humud H R 2019 *Iraqi J. Phys.* **16** 81
- [27] Lázár K, Varga L K, Kovács Kis V, Fekete T, Klencsár Z, Stichleutner S, Szab

- ó L, Harsányi I 2018 *J. Alloys Compd.* **763** 759
- [28] Han R, Wu J, Zhou H, Wang Y, Ding W, Ouyang J, Qiu A 2020 *Eur. Phys. J. Plus* **135** 50
- [29] Zhou S T, Mo T F, Ren X D, Xu Q, Sun Q Z, Zhang S Q, Huang X B, Zhang Z H, Liu W Y 2024 *Acta Phys. Sin.* 73 245204 (in Chinese) [周少彤, 莫腾富, 任晓东, 徐强, 孙奇志, 张思群, 黄显宾, 张朝辉, 刘文燕 2024 *物理学报* 73 245204]
- [30] Guo S, Liu C T 2011 *Prog. Nat. Sci.-Mater.* **21** 433
- [31] Zhang Y, Zuo T T, Tang Z, Gao M C, Dahmen K A, Liaw P K, Lu Z P 2014 *Prog. Mater. Sci.* **61** 1
- [32] Li X, Shi H, Liu C, Wu J, Chen L, Qiu S, Li X, Qiu A 2019 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **47** 1933
- [33] Han R, Wu J, Zhou H, Ding W, Qiu A, Clayson T, Wang Y, Ren H 2017 *J. Appl. Phys.* **122** 033302
- [34] Grinenko A, Krasik Y E, Efimov S, Fedotov A, Gurovich V T, Oreshkin V I 2006 *Phys. Plasma.* **13** 042701
- [35] Han R, Li C, Yao W, Yuan W, Cao Y, Zhang Y 2022 *Phys. Fluids* **34** 087108
- [36] Liu H Y, Guo X F, Pang X H, Zhao J P, Chen Q G 2023 *High Voltage Eng.* **49** 2194 (in Chinese) [刘浩宇, 郭小凡, 庞先海, 赵军平, 张乔根 2023 *高电压技术* **49** 2194]
- [37] Han R Y, Li L X, Qian D, Liu Y, Zhou H B, Yao W B, Sun Y, Li Y, Huang Y F 2021 *High Voltage Eng.* **47** 766 (in Chinese) [韩若愚, 李柳霞, 钱盾, 刘毅, 周海滨, 姚伟博, 孙滢, 李元, 黄逸凡 2021 *高电压技术* **47** 766]
- [38] Liu X R, Li K Y, Li M Z 2026 *Acta Phys. Sin.* 75 040708 (in Chinese) [刘小榕, 李康源, 李茂枝 2026 *物理学报* 75 040708]
- [39] Li Z B, Li Y, Qin Y, Zhang X F, Shen B G 2019 *Acta Phys. Sin.* 68 177501 (in Chinese) [李柱柏, 李赞, 秦渊, 张雪峰, 沈保根 2019 *物理学报* 68 177501]
- [40] Shi Z H, Hu X Z, Zhou H B, Tian Z Y, Hu F X, Chen Y Z, Sun Z G, Shen B G 2025 *Acta Phys. Sin.* 74 027501 (in Chinese) [史镇华, 胡新哲, 周厚博, 田正营, 胡凤霞, 陈允忠, 孙志刚, 沈保根 2025 *物理学报* 74 027501]

Study on Dielectric Environment-Regulated AlTiFeNiCu Electrical Explosion Behavior and Characteristics of Its Alloy Nanoparticles

Liang Liwen¹⁾ Li Xin¹⁾ Liu Xingyu¹⁾ Shi Huantong¹⁾ Wu Jian¹⁾†

1) (State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment,, Xi'an Jiaotong University,
Xi'an 710049, China)

This study is based on the electrical wire explosion technology and investigates the discharge characteristics, energy deposition, and evolution laws of product structure components during the formation process of AlTiFeNiCu alloy nanoparticles in argon and distilled water media. The experimental platform employs a 50 kV high-voltage power supply, a 4 μ F energy storage capacitor, and a coaxial discharge cavity. Using a five-element metal wire (Al, Ti, Fe, Ni, Cu) as the raw material, discharge experiments are conducted at different input voltages of 20/30/37 kV. The results show that the current rise rate is higher in argon, and the energy injection is faster. The distilled water medium has stronger confinement and higher dielectric strength, which can prolong the energy deposition process. The maximum deposition energy is nearly twice that in argon. Different media induced distinctly different particle formation pathways: in argon, the products consisted of BCC/FCC dual-phase solid solutions with relatively better dispersion, whereas in water, the products exhibited smaller particle sizes (<30 nm). However, strong quenching, interfacial reactions, and non-uniform nucleation in water tended to induce elemental segregation, hydrated oxide formation, and aggregation of fine particles. Particles in argon gas exhibit better dispersion stability as voltage increases, while the reduction of magnetic anisotropy and magnetic hysteresis behavior further endows the material with improved soft magnetic behavior. This work clarifies the synergistic role of input energy and medium environment in regulating the structure and properties of the products, providing a basis for the controllable synthesis of alloy nanoparticles by electrical explosion of wires.

Keywords: high entropy alloys, application of pulsed power technology, electrical explosion

of wire; nanoparticles

† Corresponding author. E-mail: jxjawj@mail.xjtu.edu.cn
The first author. E-mail: liangliwen@stu.xjtu.edu.cn

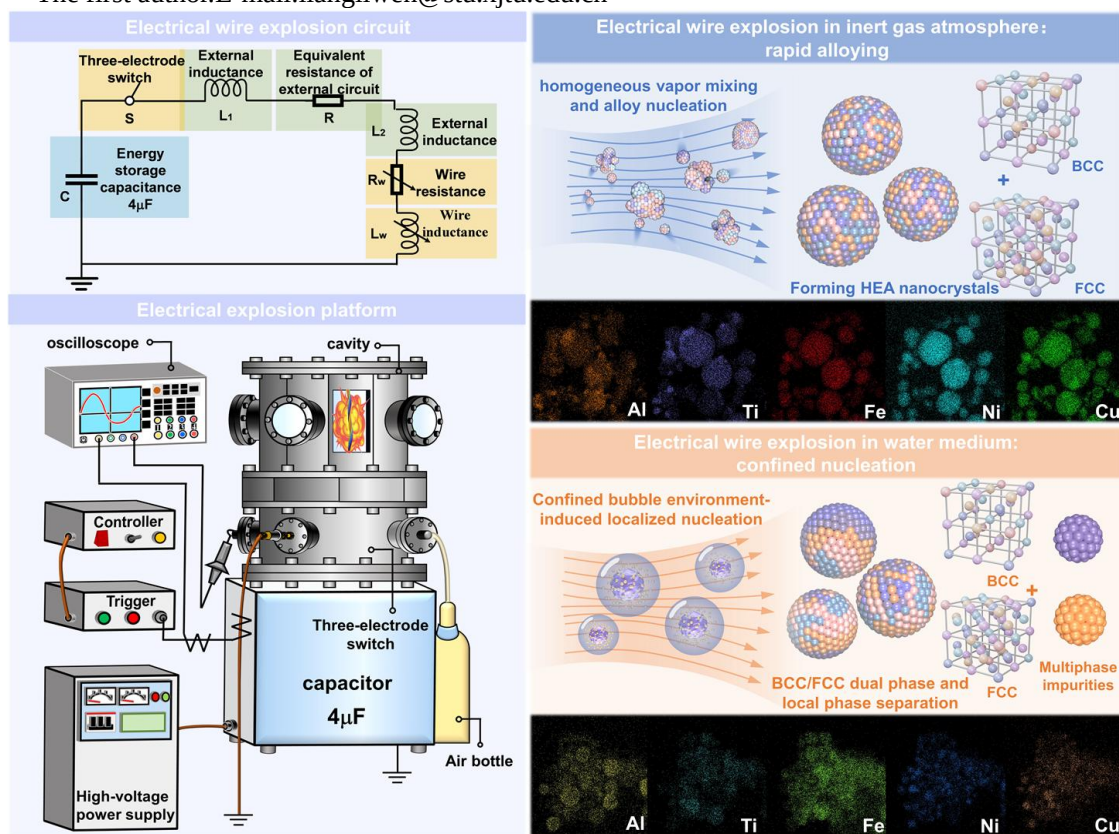


图13 介质环境调控AlTiFeNiCu电爆炸行为及其合金纳米颗粒特性研究

Fig.13. Study on Dielectric Environment-Regulated AlTiFeNiCu Electrical Explosion Behavior and Characteristics of Its Alloy Nanoparticles.