

Технологии материаловедения

Научная статья
УДК 621.762, 538.9
doi: 10.17223/29491665/9/3

Исследование влияния механической активации на структуру и свойства керамики FeV₅₀-Cr-Ti-Hf-N

Николай Сергеевич Евсеев¹, Антон Павлович Хрусталёв², Иван Алексеевич Бельчиков³,
Марина Григорьевна Хмелева⁴, Илья Александрович Жуков⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Томский государственный университет, Томск, Россия

¹evseevns@gmail.com

²tofik0014@gmail.com

³ivan70422@gmail.com

⁴khmelevamg@gmail.com

⁵gofra930@gmail.com

Аннотация. Исследовано влияние механической активации на процесс формирования композиционных частиц системы FeV₅₀-Cr-Ti-Hf прессованных образцов FeV₅₀-Cr-Ti-Hf при горении в азотной среде в условиях высокого давления. На основе полученных данных рентгеноструктурного анализа установлено, что продолжительность механической активации в течение 2 ч является оптимальной для получения композиционных частиц с соотношением компонентов, близким к стехиометрическому. При этом отклонения от стехиометрического соотношения для Hf и FeV составляют менее 5 мас. %, а для Ti и Cr – менее 2 мас. %, при сохранении неизменного фазового состава. Механические испытания горячепрессованных образцов, полученных в результате синтеза смеси с оптимальным временем механической активации, показали, что твердость таких образцов достигает 1858±50 HV с пределом прочности на изгиб 363±18 МПа.

Ключевые слова: керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, структура, фазовый состав, твердость

Благодарности: результаты были получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России, проект № FSWM-2024-0007

Для цитирования: Евсеев Н.С., Хрусталёв А.П., Бельчиков И.А., Хмелева М.Г., Жуков И.А. Исследование влияния механической активации на структуру и свойства керамики FeV₅₀-Cr-Ti-Hf-N // Технологии безопасности жизнедеятельности. 2025. № 9. С. 28–35. doi: 10.17223/29491665/9/3

Original article
doi: 10.17223/29491665/9/3

Study of the influence of mechanical activation on the structure and properties of ceramics FeV₅₀-Cr-Ti-Hf-N

Nikolay S. Evseev¹, Anton P. Khrustalev², Ivan A. Belchikov³,
Marina G. Khmeleva⁴, Ilya A. Zhukov⁵

^{1, 2, 3, 4, 5} Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

¹evseevns@gmail.com

²tofik0014@gmail.com

³ivan70422@gmail.com

⁴khmelevamg@gmail.com

⁵gofra930@gmail.com

Abstract. The influence of mechanical activation on the formation process of composite particles of the FeV₅₀-Cr-Ti-Hf system of pressed FeV₅₀-Cr-Ti-Hf samples during combustion in a nitrogen environment under high pressure conditions was investigated. Based on the obtained X-ray diffraction analysis data, it was established that a mechanical activation duration of 2 hours is optimal for obtaining composite particles with a component ratio close to the stoichiometric one. Moreover, deviations from the stoichiometric ratio for Hf and FeV are less than 5 wt. %, and for Ti and Cr – less than 2 wt. %, while maintaining an unchanged phase

composition. Mechanical tests of hot-pressed samples obtained as a result of the synthesis of a mixture with an optimal mechanical activation time showed that the hardness of such samples reaches 1858 ± 50 HV with an ultimate flexural strength of 363 ± 18 MPa.

Keywords: ceramics, self-propagating high-temperature synthesis, structure, phase composition, hardness

Acknowledgments: This work was supported by the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (project No. № FSWM-2024-0007).

For citation: Evseev, N.S., Khrustalev, A.P., Belchikov, I.A., Khmeleva, M.G. & Zhukov, I.A. (2025) Study of the influence of mechanical activation on the structure and properties of ceramics $\text{FeV}_{50}\text{-Cr-Ti-Hf-N}$. *Tekhnologii bezopasnosti zhiznedeneyatelnosti – Life Safety / Security Technologies*. 9. pp. 28–35. (In Russian). doi: 10.17223/29491665/9/3

Введение

Концепция синтеза многокомпонентных систем с равномерным или «околоэквимолярным» процентным содержанием элементов (от 5% и выше) открыла новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) [1] и высокоэнтропийные керамики (ВЭК) [2]. Состав каждого элемента в таких системах варьируется от 5 до 35 атомных процентов. Исследования таких материалов показывают, что исключительные свойства высокоэнтропийных материалов достигаются за счет четырех «ключевых эффектов»: высокой энтропии, искажения кристаллической решетки, замедленной диффузии и эффекта «коктейля» [3]. Следует отметить, что свойства многокомпонентных систем определяются не только составом элементов, но и образованием фаз: в зависимости от состава, способов изготовления и обработки сплавы ВЭС могут содержать упорядоченные и неупорядоченные фазы твердого раствора. Ключевую роль в этом играют как атомы отдельных элементов, так и формирующиеся фазы, при этом все они вносят вклад в конечные свойства [4].

Многокомпонентные сплавы и керамики обладают многообещающими характеристиками, такими как высокая коррозионная стойкость, износостойкость, повышенная твердость и другие механические свойства [5]. Этот класс материалов активно исследуется, расширяя методы их получения. К числу методов относятся вакуумно-дуговая плавка [6], селективное лазерное сплавление [7], магнетронное распыление [8] и другие.

Несмотря на значительные исследования, остается актуальным поиск эффективных способов синтеза высокоэнтропийных материалов и композиций, содержащих высокоэнтропийные фазы с улучшенными физико-механическими свойствами. Одним из перспективных методов считается самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Его преимущества – высокая производительность, низкое энергопотребление, экологическая безопасность по сравнению с традиционными методами, а также возможность регулировки структуры и свойств конечных продуктов за счет выбора режима сгорания и давления. На сегодняшний день системы ВЭС и ВЭК (а

также многокомпонентные композиции) на основе тугоплавких металлов недостаточно изучены, однако интерес к таким сплавам возрастает и исследуется различными научными группами материаловедов [9].

Одним из широко распространенных методов повышения реакционной способности обрабатываемых веществ является их механическая активация (МА). Такой подход позволяет изменять физико-химические свойства материалов, что влияет на активность и стабильность формирования фаз, а также обеспечивает возможность получения материалов с заранее определенными характеристиками [10].

Целью работы является изучение влияния механической активации на структуру и свойства керамики на основе многокомпонентной системы $\text{FeV}_{50}\text{-Cr-Ti-Hf-N}$.

Материалы и методы

В качестве исходных компонентов порошковой смеси использовали порошки хрома марки ПХМ (размером частиц менее 50 мкм), титана марки ПТС (размером менее 280 мкм), феррованадия марки FeV_{50} (размер частиц ≤ 200 мкм) и металлического гафния (размер частиц ≤ 200 мкм). Чистота шихтовых порошков хрома, титана и гафния составляла более 99,0 мас.%. Для порошка феррованадия FeV_{50} чистота составила порядка 98,0 мас.%.

Шихтовые компоненты смешивались согласно стехиометрического соотношения относительно соединения $[\text{HfTiCr}(\text{FeV})]\text{N}$ (рис. 1, a), затем проводилась механическая активация смеси при помощи планетарной мельницы (рис. 1, b) при частоте вращения 840 об/мин в атмосфере аргона. Продолжительность механической активации варьировалась от 0 до 3 ч. Соотношение массы стальных шаров диаметром 8 мм и порошковой смеси составило 4 к 1. Из полученной порошковой смеси методом холодного одноосного прессования при давлении 35 МПа формировались образцы диаметром 23 мм. Синтез образцов (рис. 1, c) осуществлялся в реакторе высокого давления объемом 15 л.

Производилось вакуумирование реактора, наполнение азотом (чистота 99,99%) и подача электрического тока на поджигающую спираль. Для осуществления равномерного прогрева прессованного образца

между верхней его поверхностью и поджигающей спиралью помещался вспомогательный воспламеняющийся слой. В качестве поджигающего слоя был ис-

пользован порошок титана. После остывания в закрытом реакторе до комнатной температуры образец извлекался из камеры.

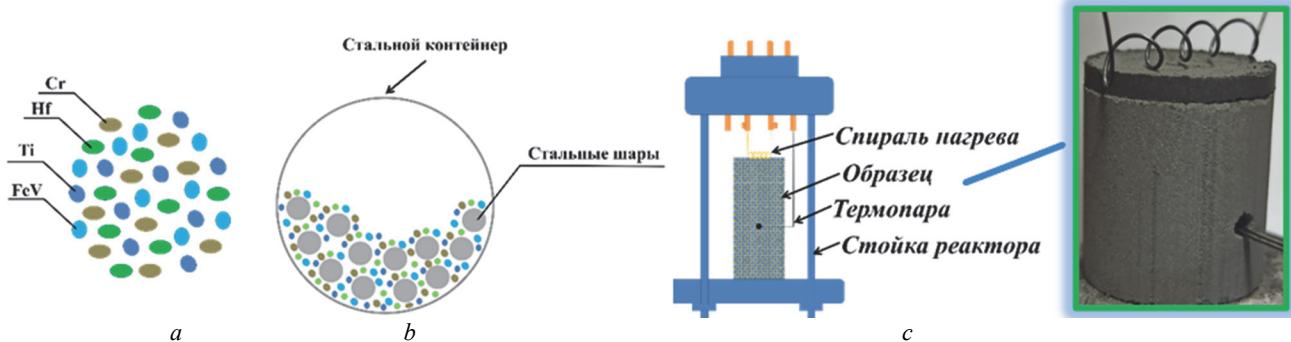


Рис. 1. Стадии получения керамических материалов из FeV₅₀-Cr-Ti-Hf-N

Fig. 1. Stages of obtaining ceramic materials from FeV₅₀-Cr-Ti-Hf-N

Температуру синтеза измеряли с помощью вольфрамо-рейнниевых термопар WR 5/20 диаметром 0,5 мм, подведенных в центр образца. Измерения выполняли с помощью многоканального измерителя («RealLab», Россия). Рентгенофазовый анализ полученных продуктов синтеза осуществляли на дифрактометре Shimadzu XRD 6000 (Shimadzu Corporation, Япония) с использованием CuK α -излучения и базы данных PDF4+. Микроструктуру конечных продуктов исследовали при помощи сканирующего электронного микроскопа с катодом Шоттки Tescan MIRA 3 LMU (Tescan Orsay Holding, Брно, Чехия), дополнительно оснащенного энергетико-дисперсионным рентгеновским спектрометром Oxford Instruments Ultim Max 40 (Oxford Instruments, Хай-Уиком, Великобритания).

Твердость по Виккерсу рассчитывалась при помощи твердомера Метолаб 703 (Россия) с нагрузкой на алмазный индентор 30 кг и 20-секундной выдержкой. Предел прочности на изгиб определялся на универсальной электромеханической испытательной машине INSTRON 3369 (Великобритания) методом трехточечного изгиба со скоростью движения траперсы 0,2 мм/мин.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 приведены дифрактограммы, а в таблице – фазовый состав шихтовой смеси FeV₅₀-Cr-Ti-Hf в зависимости от продолжительности механической активации (от ручного перемешивания 0 ч до 3 ч МА).

Анализ полученных дифрактограмм показал, что в исследуемой смеси на протяжении всей продолжительности механической активации в диапазоне 0–3 ч присутствуют фазы хрома, феррованадия, титана и гафния. Другие фазы не выявлены.

Согласно таблице наиболее близкое к заданному соотношению (стехиометрическому) массовое соотношение компонентов смеси достигается при продолжительности механической активации 2 ч, при этом отклонение от исходных пропорций составляет не более 4 мас. % для гафния и феррованадия, а для титана и хрома – менее 2 мас.%. На рис. 3 представлены РЭМ-изображения микроструктуры (рис. 2, *a*–*c*) с картированием по элементам исходной смеси Cr-FeV₅₀-Hf-Ti при различной продолжительности механической активации.

Установлено, что в исходной смеси без МА (рис. 3, *a*) наблюдается неравномерное распределение металлических частиц Hf, Ti, Cr, FeV.

Проведение механической активации способствует формированию композиционных частиц (рис. 3, *b*, *c*), состоящих из крупных частиц гафния с мелкодисперсными включениями частиц других металлических компонентов рассматриваемой системы. Установлено, что интенсивный процесс формирования таких частиц начинается в диапазоне времени МА от 1 до 2 ч.

Дальнейшее увеличение времени механической активации приводит к агломерации таких частиц и образованию комков. При этом на стенках барабана планетарной мельницы и мелющих шарах наблюдается налипание порошка, что приводит к отклонению концентрации компонентов смеси от изначально заданного состава (что согласуется с рис. 2 и таблицей).

Процесс формирования таких частиц наглядно отображен на рис. 3, *d*. Так, при ручном смешении (рис. 3, *d*, фрагмент 1) видна четкая граница между частицами различных элементов, входящих в исходных состав шихты.

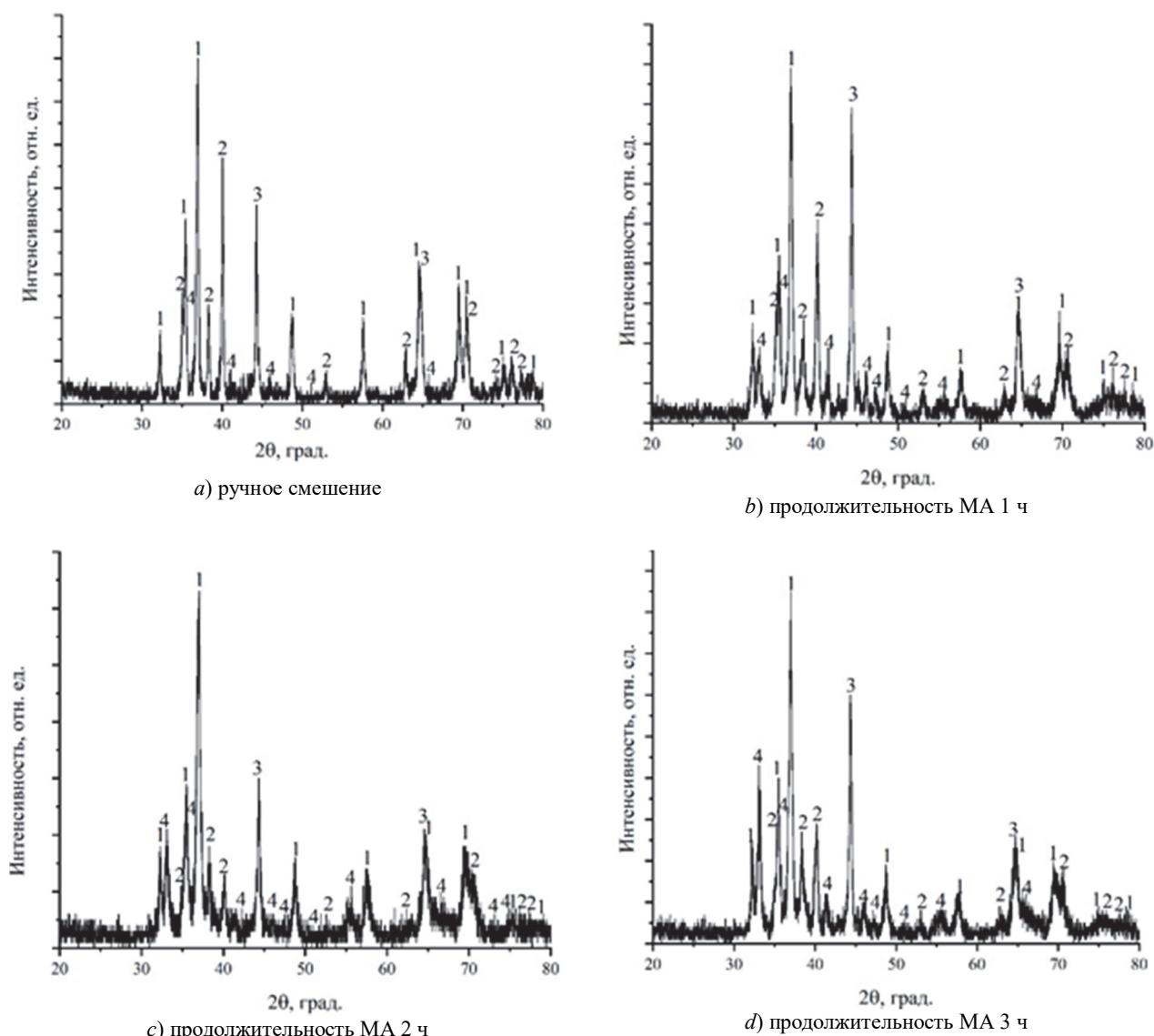


Рис. 2. Дифрактограммы порошковой шихты Cr-FeV₅₀-Hf-Ti в зависимости от продолжительности механической активации (фазы: 1 – Hf, 2 – Ti, 3 – Cr, 4 – FeV): *a* – без MA; *b* – 1 ч; *c* – 2 ч; *d* – 3 ч

Fig. 2. Diffraction patterns of the Cr-FeV₅₀-Hf-Ti powder mixture depending on the duration of mechanical activation (phases: 1 – Hf, 2 – Ti, 3 – Cr, 4 – FeV): *a* – without MA; *b* – 1 h; *c* – 2 h; *d* – 3 h

Фазовый состав шихтовой смеси FeV₅₀-Cr-Ti-Hf в зависимости от времени механической активации

Обнаруженные фазы	Продолжительность механической активации, ч				
	Без MA	0,5	1	2	3
	Содержание фаз, мас.%				
FeV	7	10	24	20	23
Cr	24	25	22	17	20
Ti	44	31	23	13	22
Hf	25	36	31	50	35

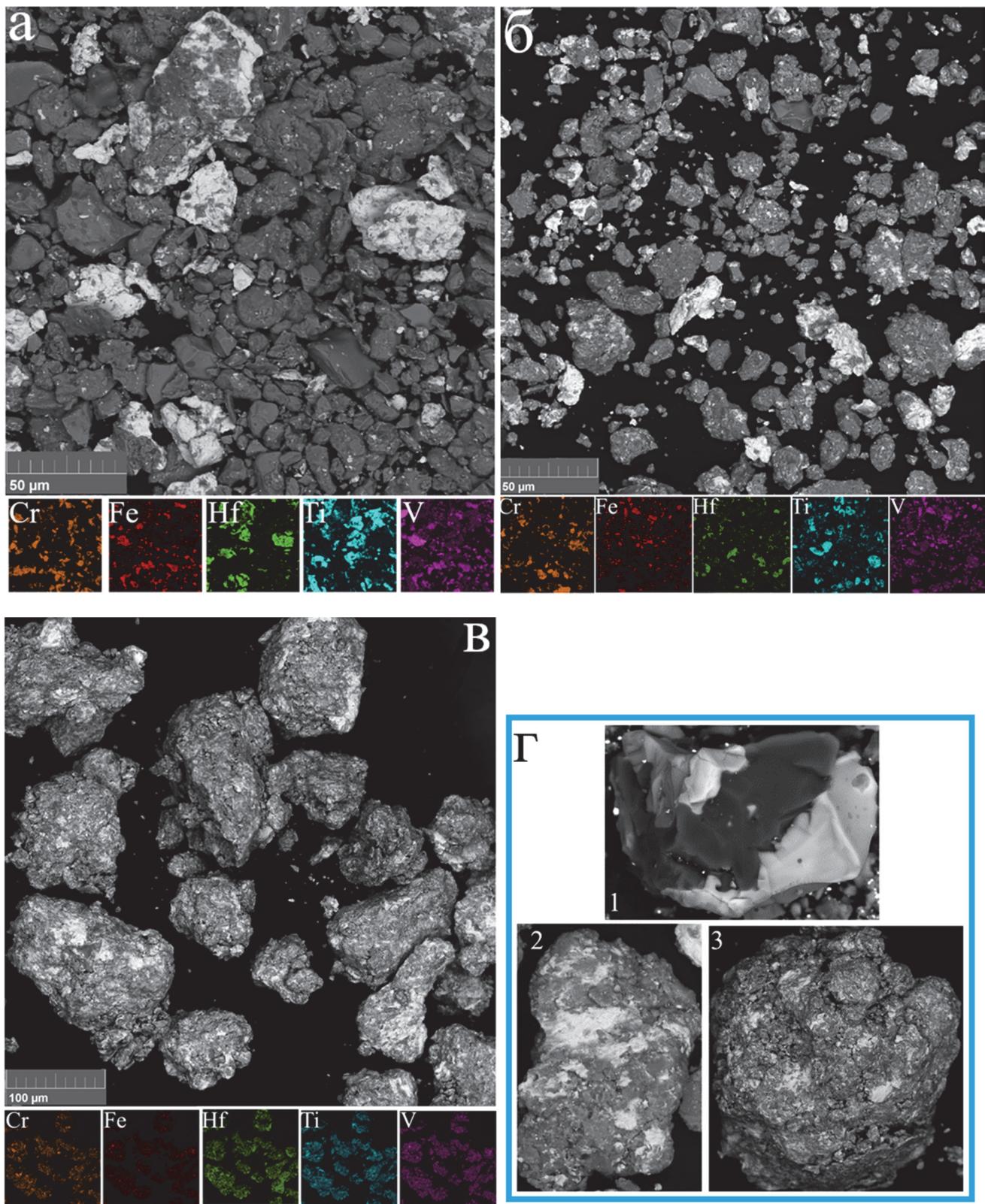


Рис. 3. РЭМ-изображения микроструктуры и картирование по элементам исходной смеси при продолжительности МА: а – 0 ч; б – 1 ч; в – 2 ч; г – 1 – без МА, 2 – 1 ч МА, 3 – 2 ч МА

Fig. 3. SEM – image of the microstructure and elemental mapping of the initial mixture depending on the MA duration:
a – 0 h; b – 1 h; c – 2 h; d – 1 – no MA, 2 – 1 h MA, 3 – 2 h MA

Увеличение времени МА до 1–2 ч сглаживает эту границу между элементами и способствует более тесному контакту частиц (см. рис. 3, в, фрагменты 2 и 3).

Установлено, что образцы без механической активации многофазны и представлены главным образом фазами HfN, TiN, VN, HfCr₂, Ti, Ti_{0,475}V_{0,25}Cr_{0,25}Fe_{0,025}, Hf₃V₂N₅. Образцы, полученные при МА 60 мин, имели композиционную структуру. Энергодисперсионный анализ этих образцов показал, что элементы Ti, Hf, V, Fe, Cr, N распределены по поверхности и образуют матрицу, причем Cr является преобладающим элементом. При этом наблюдаются включения с высокой концентрацией элементов Ti, Hf, N и малым содержанием (3–6 ат. %) элементов V, Fe, Cr.

В случае 2-часовой механической активации на всех полученных рентгенограммах имеет место слабая интенсивность пиков при высоком фоне (что, вероятно, отражает формирование твердых растворов). При этом структура таких образцов наиболее равномерна.

Увеличение времени механической активации до 3 ч (рис. 4) приводило к агломерации частиц, налипанию их на стенках планетарной мельницы и мелющих шарах, что способствовало отклонению концентрации компонентов смеси от изначально заданного состава и появлению локальных областей, где присутствовали включения с преобладанием (Hf–Ti) N и малым содержанием (2–5 ат. %) элементов V, Fe, Cr.

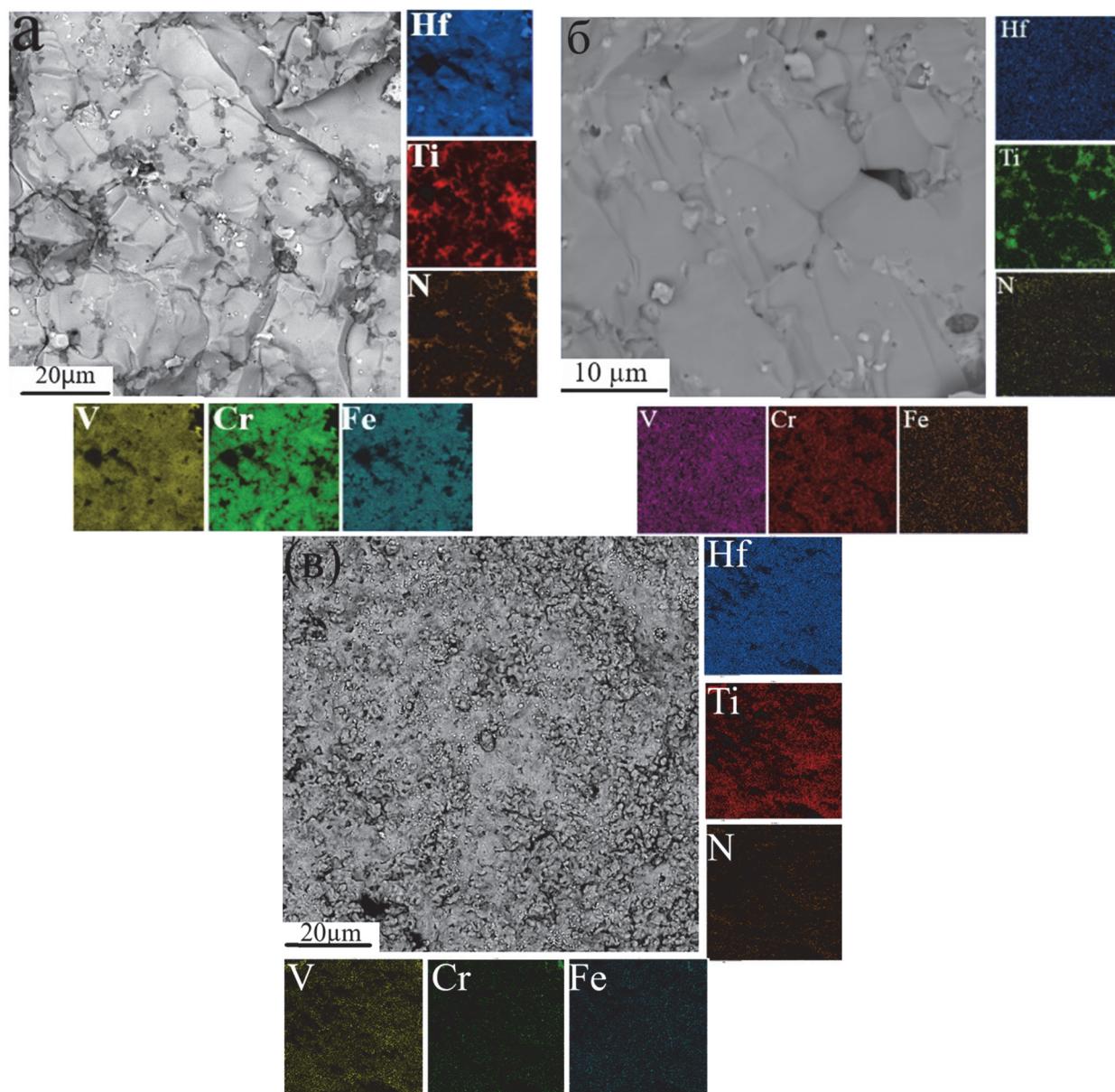


Рис. 4. РЭМ-изображения микроструктуры продуктов синтеза в зависимости от времени механической активации: *a* – 0 ч; *б* – 1 ч; *в* – 2 ч

Fig. 4. SEM images of the microstructure of the synthesis products depending on the time of mechanical activation: *a* – 0 h; *b* – 1 h; *c* – 2 h

Заключение

Таким образом, в работе продемонстрировано существенное влияние механической активации на процесс формирования композиционных частиц системы Cr-FeV₅₀-Hf-Ti, а также структуру и фазовый состав продуктов синтеза. Оптимальным временем МА, при котором активно формируются композиционные частицы системы Cr-FeV₅₀-Hf-Ti с соотношением компонентов, максимально приближенным к стехиометрическому, является 2 ч.

В работе показана принципиальная возможность получения в режиме высокотемпературного синтеза с

предварительной механической активацией композиционной керамики с дисперсионными нитридными включениями, а также многокомпонентной керамики, состоящей из твердых растворов. Предварительные механические испытания горячепрессованных образцов, полученных в результате синтеза смеси с оптимальным временем механической активации, показали, что твердость таких образцов достигает 1858±50 HV с пределом прочности на изгиб 363±18 МПа. Для получения высокоплотных компактов требуется дальнейшее уплотнение материалов и проведение исследований влияния процесса измельчения продуктов синтеза на процесс их уплотнения.

Список источников

1. Yeh J.W., Chen S.K., Lin S.J., Gan J.Y., Chin T.S., Shun T.T., Chang S.Y. Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes // Advanced engineering materials. 2004. Vol. 6, № 5. P. 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567
2. Xiang H., Xing Y., Dai F. et al. High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward // Journal of Advanced Ceramics. 2021. Vol. 10. P. 385–441. doi: 10.1007/s40145-021-0477-y
3. Cao B.X., Wang C., Yang T., Liu C.T. Cocktail effects in understanding the stability and properties of face-centered-cubic high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures // Scripta Materialia. 2020. Vol. 187. P. 250–255. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.008
4. Gludovatz B., Hohenwarter A., Catoor D. et al. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications // Science. 2014. Vol. 345, № 6193. P. 1153–1158. doi: 10.1126/science.1254581
5. Stepanov N.D., Shaysultanov D.G., Salishchev G.A., Tikhonovsky M.A. Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy // Materials Letters. 2015. Vol. 142. P. 153–155. doi: 10.1016/j.matlet.2014.11.162
6. Peng H., Kang Z., Long Y., Zhou L. A two-phase ultrafine-grained NbMoTaWV refractory high entropy alloy with prominent compressive properties // Vacuum. 2022. Vol. 199. P. 110930. doi: 10.1016/j.vacuum.2022.110930
7. Yuan B., Li C., Dong Y., Yang Y., Zhang P., Zhang Z. Selective laser melting of the Al_{0.3}CoCrFeNiCu high-entropy alloy: Processing parameters, microstructure and mechanical properties // Materials & Design. 2022. Vol. 220. P. 110847. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110847
8. Zuo L., Gao Q., Xu Y.-C., Xie Z.-M., Zhang L.-C., Liu R. et al. Preparation, microstructure and properties of FeCrAlTiSi high entropy alloy coatings using the combined technique of magnetron sputtering with multiarc ion plating // Vacuum. 2025. Vol. 236. P. 114161. doi: 10.1016/j.vacuum.2025.114161
9. Senkov O.N., Isheim D., Seidman D.N., Pilchak A.L. Development of a Refractory High Entropy Superalloy // Entropy. 2016. Vol. 18, № 3. P. 102. doi: 10.3390/e18030102
10. Martin P., Aguilar C., Cabrera J.M. A review on mechanical alloying and spark plasma sintering of refractory high-entropy alloys: Challenges, microstructures, and mechanical behavior // Journal of Materials Research and Technology. 2024. Vol. 30. P. 1900–1928. doi: 10.1016/j.jmrt.2024.03.205

References

1. Yeh, J.W., Chen, S.K., Lin, S.J., Gan, J.Y., Chin, T.S., Shun, T.T., & Chang, S.Y. (2004) Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes. *Advanced engineering materials*. 6 (5). p. 299–303. doi: 10.1002/adem.200300567
2. Xiang, H., Xing, Y., Dai, Fz., et al. (2021) High-entropy ceramics: Present status, challenges, and a look forward. *Journal of Advanced Ceramics*. 10. p. 385–441. doi: 10.1007/s40145-021-0477-y
3. Cao, B.X., Wang, C., Yang, T., & Liu, C.T. (2020) Cocktail effects in understanding the stability and properties of face-centered-cubic high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures. *Scripta Materialia*. 187. p. 250–255. doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.008
4. Gludovatz, B., Hohenwarter, A., Catoor, D., et al. (2014) A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science*. 345 (6193). p. 1153–1158. doi: 10.1126/science.1254581
5. Stepanov, N.D., Shaysultanov, D.G., Salishchev, G.A., & Tikhonovsky, M.A. (2015) Structure and mechanical properties of a light-weight AlNbTiV high entropy alloy. *Materials Letters*. 142. p. 153–155. doi: 10.1016/j.matlet.2014.11.162
6. Peng, H., Kang, Z., Long, Y., & Zhou, L. (2022) A two-phase ultrafine-grained NbMoTaWV refractory high entropy alloy with prominent compressive properties. *Vacuum*. 199. p. 110930. doi: 10.1016/j.vacuum.2022.110930
7. Yuan, B., Li, C., Dong, Y., Yang, Y., Zhang, P., & Zhang, Z. (2022) Selective laser melting of the Al_{0.3}CoCrFeNiCu high-entropy alloy: processing parameters, microstructure and mechanical properties. *Materials & Design*. 220. p. 110847. doi: 10.1016/j.matdes.2022.110847
8. Zuo, L., Gao, Q., Xu, Y.-C., Xie, Z.-M., Zhang, L.-C., Liu, R., Pang, L.-L., Wang, Z.-G., Lu, G.-L., & Yang, J.-F. (2025) Preparation, microstructure and properties of FeCrAlTiSi high entropy alloy coatings using the combined technique of magnetron sputtering with multiarc ion plating. *Vacuum*. 236. p. 114161. doi: 10.1016/j.vacuum.2025.114161

9. Senkov, O.N., Isheim, D., Seidman, D.N., & Pilchak, A.L. (2016) Development of a Refractory High Entropy Superalloy. *Entropy*. 18 (3). p. 102. doi: 10.3390/e18030102
10. Martin, P., Aguilar, C., & Cabrera, J.M. (2024) A review on mechanical alloying and spark plasma sintering of refractory high-entropy alloys: Challenges, microstructures, and mechanical behavior. *Journal of Materials Research and Technology*. 30. p. 1900–1928. doi: 10.1016/j.jmrt.2024.03.205

Информация об авторах:

Евсеев Николай Сергеевич – кандидат физико-математических наук, доцент Томского государственного университета (Томск, Россия), E-mail: evseevns@gmail.com

Хрусталев Антон Павлович – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия), E-mail: tofik0014@gmail.com

Бельчиков Иван Алексеевич – младший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия), E-mail: ivan70422@gmail.com

Хмелева Марина Григорьевна – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник Томского государственного университета (Томск, Россия), E-mail: khmelevamg@gmail.com

Жуков Илья Александрович – доктор технических наук, профессор Томского государственного университета (Томск, Россия), E-mail: gofra930@gmail.com

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Information about the authors:

Evseev Nikolay S. – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), associate professor, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: evseevns@gmail.com

Khrustalev Anton P. – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: tofik0014@gmail.com

Belchikov Ivan A. – Junior researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: ivan70422@gmail.com

Khmeleva Marina G. – Cand.Sc. (Physics and Mathematics), senior researcher, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: khmelevamg@gmail.com

Zhukov Ilya A. – Dr.Sc. (Engineering), professor, Tomsk State University (Tomsk, Russian Federation). E-mail: gofra930@gmail.com

The authors declare no conflicts of interests.

Статья поступила в редакцию 07.11.2025; одобрена после рецензирования 01.12.2025; принята к публикации 04.12.2025

The article was submitted 07.11.2025; approved after reviewing 01.12.2025; accepted for publication 04.12.2025