

УДК 669.017.3:536.425:539.25

Кристаллизация аморфных высокоэнтропийных сплавов системы Fe-Co-Ni-Cr-V-B и ее влияние на микротвердость

А. И. Базлов^{*1,2}, Е. В. Убыйвовк^{1,3}, Э. Н. Занаева^{1,2}, М. С. Пархоменко^{1,2},
Н. Ю. Табачкова^{2,4}

¹ Санкт-Петербургский государственный университет, 199034 г. Санкт-Петербург, Россия

² Университет науки и технологий МИСИС, 119991, г. Москва, Россия

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021, г. Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт общей физики м. А.М. Прохорова Российской академии наук, 119991, г. Москва, Россия

* e-mail: bazlov@misis.ru

Поступила в редакцию 18.03.2025; после доработки 05.05.2025; принята к публикации 06.05.2025

Аннотация — Работа посвящена исследованию процессов кристаллизации и влияния фазового состава быстрозакаленных высокоэнтропийных сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$, где $x = 14, 17, 22$ и 25 на микротвердость. Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии установлена эволюция структуры исследуемых сплавов в процессе кристаллизации. Показано, что в сплавах с содержанием бора 14-17% в процессе кристаллизации наблюдается формирование двухфазной смеси ГЦК и ОЦК фаз, без остаточной аморфной матрицы. Показана возможность формирования пересыщенного бором твердого раствора с ГЦК решеткой, претерпевающего при высоких температурах отжига распад с формированием дисперсных частиц боридов Me_3B_2 . Увеличение содержания бора в составе приводит к формированию при отжиге в структуре дисперсной эвтектической смеси ГЦК фазы пересыщенной бором и борида Me_{23}B_6 , и последующего распада пересыщенного твердого раствора с формированием боридов Me_3B_2 . Исследуемые сплавы демонстрируют микротвердость 700-2000 HV, в зависимости от структурного состояния. Показано, что формирование боридов Me_3B_2 и одновременный рост зерен приводит к снижению микротвердости сплавов. Формирование дисперсной смеси пересыщенной бором ГЦК фазы с боридом Me_{23}B_6 обеспечивает максимальные значения микротвердости.

Ключевые слова: Аморфные высокоэнтропийные сплавы, структура, кристаллизация, фазовый состав, микротвердость

DOI: 10.55652/1683-805X_2026_29_1_52-65

Crystallization behavior of amorphous high-entropy alloys of the Fe-Co-Ni-Cr-V-B system and its effect on microhardness

A. I. Bazlov^{*1,2}, E. V. Ubyivovk^{1,3}, E. N. Zanaeva^{1,2}, M. S. Parkhomenko^{1,2},
N. Yu. Tabachkova^{2,4}

¹ St. Petersburg State University, St. Petersburg 199034, Russia

² *MISIS, National University of Science and Technology, Moscow, 119049, Russia*³ *Ioffe Institute, Russian Academy of Sciences, 194021 St. Petersburg, Russia*⁴ *Prokhorov General Physics Institute of the RAS, 119991 Moscow, Russia*

Abstract—The paper is devoted to the study of crystallization processes and the effect of the phase composition of rapidly quenched high-entropy alloys $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$, where $x = 14, 17, 22$ and 25 on microhardness. Using differential scanning calorimetry, X-ray diffraction and transmission electron microscopy, the evolution of the structure of the studied alloys during crystallization was established. It is shown that in alloys with a boron content of 14–17%, the formation of a two-phase mixture of FCC and BCC phases, without a residual amorphous matrix, is observed during crystallization. The possibility of forming a boron-supersaturated solid solution with an FCC lattice, which undergoes decomposition at high annealing temperatures with the formation of dispersed particles of Me_3B_2 borides, is demonstrated. Increasing the boron content in the composition leads to the formation of a dispersed eutectic mixture of a boron-supersaturated FCC phase and Me_{23}B_6 boride in the structure during annealing, followed by the decomposition of the supersaturated solid solution to form Me_3B_2 borides. The studied alloys exhibit microhardness of 700–2000 HV, depending on the structural state. It is shown that the formation of Me_3B_2 borides and simultaneous grain growth leads to a decrease in the microhardness of the alloys. The formation of a dispersed mixture of a boron-supersaturated FCC phase and Me_{23}B_6 boride ensures maximum microhardness values.

Keywords: Amorphous high-entropy alloys, structure, crystallization, phase composition, microhardness

1. ВВЕДЕНИЕ

Аморфные сплавы, впервые созданные в 1960 году [1], получили широкое промышленное распространение изначально в качестве магнитомягких материалов [2–4], а с широким развитием носимой электронной техники и одновременным освоением промышленного производства малогабаритных деталей, методом литья под давлением – и в качестве конструкционных материалов [5]. Аморфное состояние, являясь наиболее метастабильным состоянием сплавов при комнатной температуре, вызывает большой научный интерес, претерпевая при нагреве – кристаллизацию, которая во многих случаях протекает через промежуточные метастабильные состояния, получения которых традиционными методами литья, термдеформационной и термической обработки затруднительно [6–10]. Кроме того, так как кристаллизация аморфной фазы происходит при относительно низких температурах (0.35–0.5 от $T_{\text{пл}}$), диффузионные процессы замедлены, что способствует формированию наноструктурного состояния, что оказывает значительный эффект как на магнитные свойства материалов [11–13], так и на механические [14–16]. Таким образом исследование процессов термической кристаллизации аморфных сплавов является одной из важных материаловедческих задач.

В начале 2000х годов были впервые получены многокомпонентные и высокоэнтروпийные кристаллические сплавы, состоящие из пяти и более компонентов, в структуре которых при литье формируется однофазная структура твердого раствора с ОЦК или ГЦК решетками [17]. Высокоэнтропийные сплавы обладают замедленной диффузией, что обеспечивает возможность формирования наноструктурного и аморфного состояния [18–22]. Применение высокоэнтропийного подхода к выбору составов сплавов, подвергаемых закалке из жидкого состояния, привело к появлению большой группы сплавов, обладающих высокой стеклообразующей способностью [23]. Одним из классов аморфных многокомпонентных сплавов являются сплавы на базе поздних переходных металлов системы (Fe, Co, Ni)-B, целью разработки которых, является снижение содержания металлов в составе для повышения магнитных, механических и коррозионных свойств [24, 25]. Наблюдается снижение минимального количества бора в составе сплавов при разбавлении основной тройки металлов (Fe, Co, Ni) металлами с большим атомным радиусом, такими как Cr, Mo, Nb, Mn. Так в сплавах системы $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.25})_{100-x}\text{B}_x$ удалось получить аморфное состояние при содержании бора 15% [26], в сплавах $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ [27, 28] при 11%, в сплавах $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mn}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ при 9% [29], а в сплавах $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{Mo}_{0.0625}\text{Nb}_{0.0625})_{100-x}\text{B}_x$

при 8% [30]. Сплавы таких систем интересны с точки зрения сочетания высокой твердости, достигающей 1500 HV [28], с высокой коррозионной стойкостью, сопоставимой с аустенитной нержавеющей сталью [26]. При этом зачастую наилучшим сочетанием свойств обладает наноструктурированное состояние после частичной кристаллизации, когда структура материала представляет собой наноразмерные зерна ГЦК и ОЦК фаз, окруженных остаточной аморфной матрицей [28–30].

Ранее нами были получены аморфные высокоэнтропийные сплавы в системе Fe-Co-Ni-Cr-V-B, и показано, что ванадий оказывает значительное влияние на стеклообразующую способность сплавов и механические свойства в аморфном состоянии по сравнению со сплавами системы Fe-Co-Ni-Cr-Mo-B [31, 32]. Данная работа посвящена исследованию фазовых превращений наблюдаемых при кристаллизации сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$, где $x = 14, 17, 22$ и 25 и влияния их на микротвердость материалов.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования в работе являются сплавы составов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ (ат. %), где $x = 14-25$. Слитки сплавов с номинальными составами выплавлялись в вакуумной дуговой печи с медным водоохлаждаемым тиглем и нерасходуемым вольфрамовым электродом в атмосфере аргона марки 5.5 (99.9995%), после вакуумации камеры до давления 10^{-2} Па. Шихтой являлись куски чистых металлов чистотой не менее 99.9 мас. % и кристаллический бор чистотой 99.8 мас. %. Для гомогенизации состава слитков по сечению производился пятикратный переплав слитков с переворотом между плавками. Быстрозакаленные ленты получали из выплавленных слитков методом литья на вращающийся медный диск с линейной скоростью поверхности 40 м/с. Толщина полученных лент составляет ~20 мкм, ширина ~1 мм.

Фазовый состав сплавов в закаленном состоянии и после термической кристаллизации проводился методом рентгеновской дифрактометрии в монохроматическом $\text{CuK}\alpha$ -излучении на дифрактометре Bruker D8 Advance, с установленным монохроматором на отраженном пучке и моторезированными щелями на падающем и отраженных пучках, шириной 0.2 угловые минуты. Съемка проводилась в интервале углов 2θ 20–90 градусов, с шагом 0.02 градуса, и выдержкой 5–10 секунд на точку, тип фокусировки Брегга-Брентано. Анализ дифрактограмм проводился с использованием программного обеспечения EVA, OriginPro 8.6. Параметр решетки ГЦК фазы определяли методом экстраполяции. Коэффициент регрессии линейной функции составлял не менее 0.98. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с помощью программы Topas.

Структуру сплавов исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопов Zeiss Libra 200 и JEOL 2100.

Характеристические температуры сплавов определяли с использованием дифференциального термического анализа при постоянной скорости нагрева равной 40 К/мин на калориметре Setaram Labsys. Нагрев проводили в атмосфере аргона марки 5.5 и тиглях из Al_2O_3 .

Микротвердость по Виккерсу (HV) образцов лент сплавов в закаленном и кристаллизованном состояниях измеряли на микротвердомере 402MVD, Wilson Wolpert при нагрузке 100 г и длительности нагружения 15 с (ГОСТ 9450-76).

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В закаленном состоянии сплав $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{86}\text{B}_{14}$ имеет двухфазную структуру, состоящую из аморфной фазы и кристаллов многокомпонентного твердого раствора с ГЦК структурой. Формирование кристаллов ГЦК фазы при закалке подтверждается наличием дифракционных отражений на дифрактограмме сплава (рис. 1а). Увеличение содержания бора в составе сплава до 17% приводит к формированию однородной аморфной структуры при закалке, что подтверждается широким диффузным максимумом, наблюдаемым на дифрактограммах. Формирование аморфной структуры в процессе закалки так же подтверждается результатами исследований методом ПЭМ, на изображении структуры сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$ ПЭМ высокого разрешения отсутствуют упорядоченные области, характерные для кристаллических фаз (Рис. 1б) и на ди-

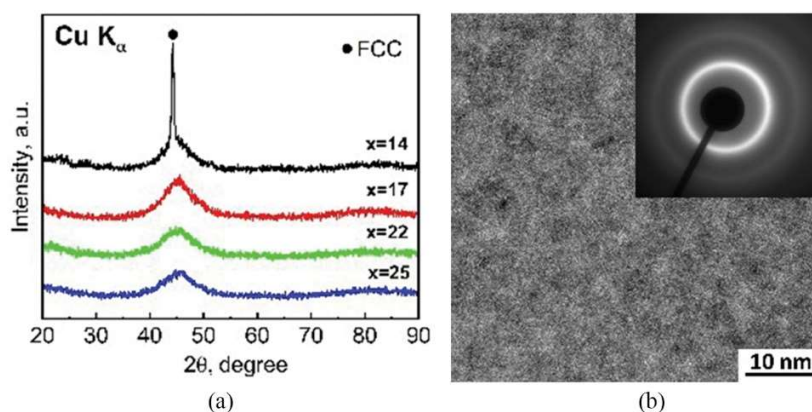


Рис. 1. (а) Дифрактограммы лент сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ в закаленном состоянии и (b) изображение микроstructures ПЭМ высокого разрешения сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$. Вставка на рисунке 1б – изображение микродифракции.

фракционной картине присутствует характерное для аморфной фазы гало, без видимых кристаллических рефлексов (вставка на рис. 1б).

Процесс кристаллизации всех исследуемых сплавов многостадийен. На ДСК кривой сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{86}\text{B}_{14}$ (Рис. 2) наблюдается четыре экзотермических пика связанных с процессами перехода из метастабильного состояния в стабильное. В сплавах с содержанием бора 17 и 22% наблюдается трехстадийный процесс кристаллизации. Увеличение содержания бора в составе сплава до 25% приводит к появлению при нагреве области переохлажденной жидкости перед экзотермической реакцией кристаллизации. Таким образом, кристаллизация происходит не из аморфного состояния, а из состояния переохлажденной жидкости, что указывает на высокую термическую стабильность аморфной фазы. Содержание бора в составе сплава оказывает влияние на процесс кристаллизации сплавов и на характеристические температуры сплавов. В таблице 1 приведены характеристические температуры сплавов (T_g - температура расстеклования, T_x - температура начала кристаллизации, T_p - температура максимума экзотермического пика) $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$. Увеличение содержания бора в составе сплава приводит к росту температуры начала кристаллизации сплавов.

Для установления типов реакций кристаллизации были проведены отжиги сплавов в течении 300 секунд при температурах, соответствующих температурам экзотермических максимумов кристаллизационных реакций в сплавах (T_p), а так же для сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ при

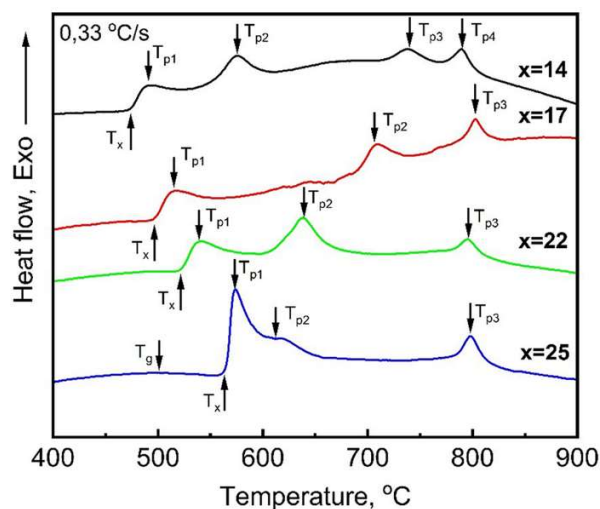


Рис. 2. ДСК кривые сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$, при $x = 14-25$.

Таблица 1. Характеристические температуры сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$

Содержание бора, %	T_g , °C	T_x , °C	T_{p1} , °C	T_{p2} , °C	T_{p3} , °C	T_{p4} , °C
14	-	474	491	574	738	790
17	-	496	515	708	802	-
22	-	521	539	638	795	-
25	500	563	573	612	797	-

температуре начала кристаллизации T_x . На рисунке 3 представлены дифрактограммы сплавов после отжига при различных температурах.

Процесс кристаллизации сплавов с содержанием бора 14 и 17% бора схож между собой. На первой стадии кристаллизации из аморфной матрицы формируется наноразмерные кристаллы многокомпонентной ГЦК фазы. При последующих стадиях кристаллизации T_{p2} и T_{p3} для сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{86}\text{B}_{14}$ и T_{p2} для сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$ наблюдается увеличение доли ГЦК фазы и уменьшение интенсивности диффузного максимума, что позволяет утверждать о протекающей кристаллизации остаточной аморфной фазы. Отжиг при температурах T_{p3} и T_{p4} сплавов с содержанием бора 14 и 17 ат. %, соответственно, приводит к формированию двухфазной структуры, состоящей из смеси многокомпонентной ГЦК фазы и борида со стехиометрической формулой Me_3B_2 (P4/mbm, $a = 0.5538$ нм и $c = 0.3037$ нм). В сплаве $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{78}\text{B}_{22}$ на первой стадии кристаллизации наблюдается формирование наноразмерной ГЦК фазы, что схоже со сплавами с меньшим содержанием бора. Увеличение тем-

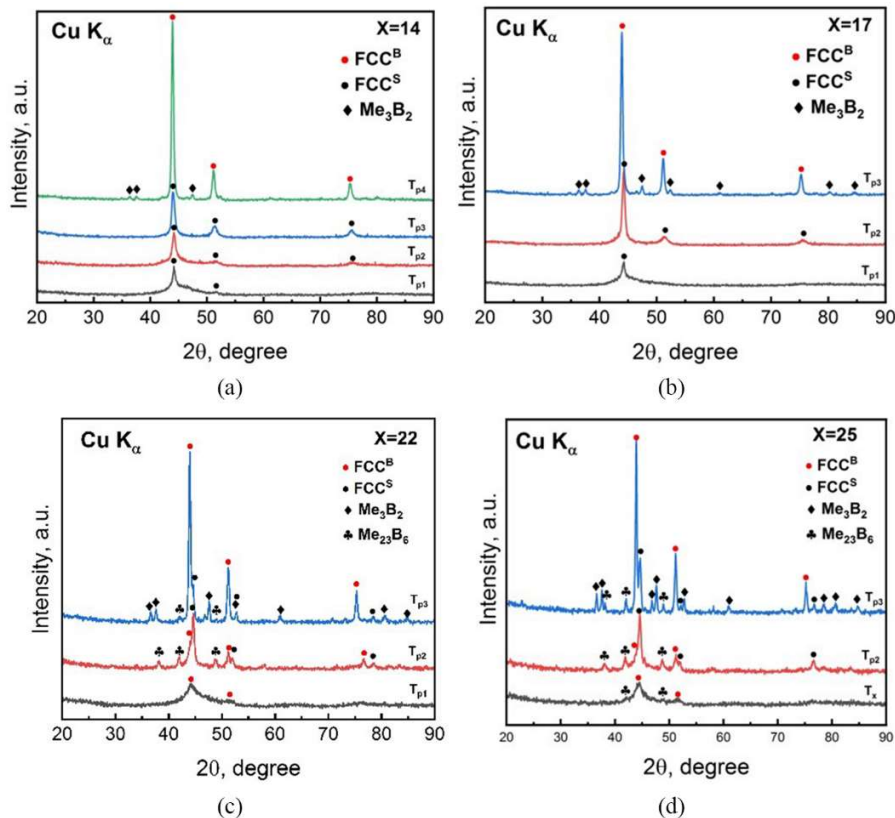


Рис. 3. Дифрактограммы сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ с (a) $x = 14$, (b) $x = 17$, (c) $x = 22$, (d) $x = 25$ после отжига в течении 300 секунд при различных температурах.

пературы отжига (T_{p2}) приводит к формированию из остаточной аморфной матрицы наноразмерной смеси двух ГЦК фаз с различным периодом решетки и борида со стехиометрической формулой $Me_{23}B_6$ ($Fm\bar{3}m$) (оценка размера областей когерентного рассеяния (ОКР) показывает, что размер ОКР ГЦК фаз ~ 10 - 15 нм, ОКР борида $Me_{23}B_6 \sim 25$ нм). Последующее увеличение температуры отжига приводит к формированию в структуре сплава борида Me_3B_2 . Изменение характера ДСК кривой сплава $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}V_{0.125})_{75}B_{25}$ связано изменением типа кристаллизации с первичной кристаллизации ГЦК фазы твердого раствора на реакцию кристаллизации эвтектического типа в результате которой формируется наноразмерная смесь ГЦК фазы и борида $Me_{23}B_6$ (размер ОКР ГЦК фазы ~ 15 нм, ОКР борида $Me_{23}B_6 \sim 25$ нм). Дальнейший процесс кристаллизации сплава происходит по такому же механизму кристаллизации как и у сплава $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}V_{0.125})_{78}B_{22}$.

Стоит отметить, что во всех сплавах при увеличении температуры отжига происходит изменение периода решетки многокомпонентной ГЦК фазы, при этом в сплавах с высоким содержанием бора отчетливо видно одновременное сосуществование двух ГЦК фаз с различным периодом решетки (далее ГЦК^B (FCC^B на рисунках) и ГЦК^M (FCC^S на рисунках), ГЦК фазы с большим и малым периодом решетки, соответственно). В таблице 2 приведены измеренные значения периодов ГЦК

Таблица 2. Период решетки многокомпонентной ГЦК фазы и доля фаз в кристаллическом состоянии сплавов $(Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}V_{0.125})_{100-x}B_x$ после отжига при разных температурах

Содержание бора, %	Температура отжига	$a_{ГЦК}$, Å	Фазовый состав (по данным РСА)	Количество фазы, вес. %
14	T_{p1}	3.55 ± 0.01	Am + ГЦК ^M	-
	T_{p2}	3.55 ± 0.01	Am + ГЦК ^M	-
	T_{p3}	3.561 ± 0.002	ГЦК ^M	100
	T_{p4}	3.572 ± 0.002	ГЦК ^B	88.3
17	T_{p1}	3.55 ± 0.01	Am + ГЦК ^M	-
	T_{p2}	3.559 ± 0.002	ГЦК ^M	100
	T_{p3}	3.573 ± 0.002	ГЦК ^M	84.2
			Me_3B_2	15.8
22	T_{p1}	3.56 ± 0.01	Am + ГЦК ^B	-
	T_{p2}	3.52 ± 0.003 (ГЦК ^M)	ГЦК ^M	65.2
			ГЦК ^B	15.2
	T_{p3}	3.56 ± 0.003 (ГЦК ^B)	$Me_{23}B_6$	19.6
		3.52 ± 0.003 (ГЦК ^M)	ГЦК ^M	6.3
			ГЦК ^B	47.4
		3.57 ± 0.003 (ГЦК ^B)	$Me_{23}B_6$	19.7
			Me_3B_2	26.6
25	T_x	3.56 ± 0.01	Am + ГЦК ^B + $Me_{23}B_6$	-
	T_{p2}	3.52 ± 0.003 (ГЦК ^M)	ГЦК ^M	68.3
			ГЦК ^B	14.0
		3.58 ± 0.005 (ГЦК ^B)	$Me_{23}B_6$	17.7
	T_{p3}	3.51 ± 0.003 (ГЦК ^M)	ГЦК ^M	4.8
		3.57 ± 0.003 (ГЦК ^B)	ГЦК ^B	48.7
			$Me_{23}B_6$	17.4
			Me_3B_2	29.1

фаз на разных стадиях кристаллизации и результаты количественного фазового анализа для полностью кристаллических состояний. Наблюдается увеличение периода решетки ГЦК фазы при увеличении температуры отжига, или увеличение объемной доли ГЦК фазы с большим периодом твердого раствора для сплавов с 22 и 25% бора в составе.

Для анализа изменения микроstructures при кристаллизации с использованием ПЭМ были выбраны сплавы с различным типом кристаллизации – образованием смеси ГЦК и ОЦК фаз из аморфной фазы (сплав $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$) и эвтектической реакции с образованием смеси ГЦК с боридами (сплав $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$). На рисунке 4 представлены изображения микроstructures ПЭМ $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$ сплава после отжига при различных температурах.

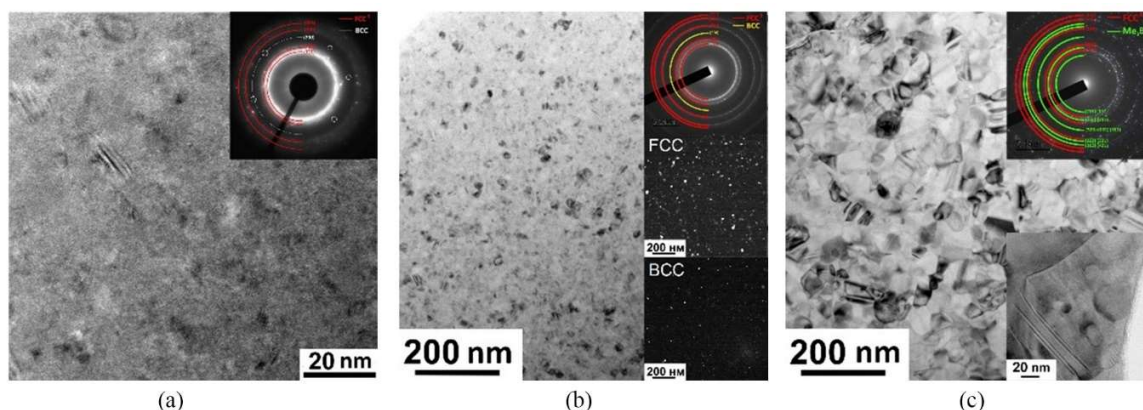


Рис. 4. Изображения микроstructures ПЭМ сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$ после отжига в течение 300 секунд при температурах (а) T_{p1} , (б) T_{p2} и (в) T_{p3} . Вставки на рисунках – дифракционные картины (на а-с), темнопольные изображения структуры в рефлексах ГЦК и ОЦК фаз (на б) и изображение ПЭМ высокого разрешения (на в).

После отжига при температуре T_{p1} в структуре сплава наблюдается формирование из аморфной матрицы смеси нанокристаллов ГЦК фазы с небольшим количеством наноразмерной ОЦК (ВСС на рисунках) фазы, окруженных остаточной аморфной матрицей (рис. 4а), о чем свидетельствует картина микродифракции (вставка на рис. 4а). Размер кристаллов не превышает 10 нм. Отжиг при температуре T_{p2} приводит к формированию в структуре двухфазной нанокристаллической смеси твердых растворов ГЦК и ОЦК фаз (рис. 4б). При этом объемная доля и размер кристаллов ОЦК фазы очень малы, на что указывают размытые соответствующие дифракционные кольца на картине микродифракции (вставка на рисунке 4б). Стоит отметить, что в структуре сплава полностью отсутствует аморфная фаза, а размер нанокристаллов составляет ~15 нм. Отжиг при температуре T_{p3} приводит к формированию в структуре дисперсной смеси, состоящей из ГЦК фазы и боридов. Наблюдается рост размера зерен структурных составляющих до ~75 нм. Особое внимание стоит уделить формированию дисперсных боридов не только по границам зерен, но и в теле зерна ГЦК фазы (рис. 4в).

Отжиг при температуре T_x приводит к формированию в структуре сплава кристаллов ГЦК многокомпонентного твердого раствора с размером ~15 нм, окруженных дисперсной эвтектической смесью (рис. 5а). Увеличение температуры отжига до T_{p2} индуцирует рост кристаллов в эвтектической смеси, структура представляет собой наноразмерную смесь ГЦК фазы и боридов Me_{23}B_6 , при этом в структуре четко выделяются относительно крупные первичные кристаллы ГЦК фазы, сформировавшиеся на первой стадии кристаллизации (рис. 5б). Отжиг при T_{p3} способствует росту зерен дисперсной смеси двух твердых растворов с различным периодом решетки и боридов (рис. 5в).

На рисунке 5 представлены изображения микроstructures ПЭМ сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ после отжига при различных температурах.

Для определения влияния фазового состава сплавов на механические свойства были проведены измерения микротвердости сплавов в закаленном состоянии и после отжига при различных тем-

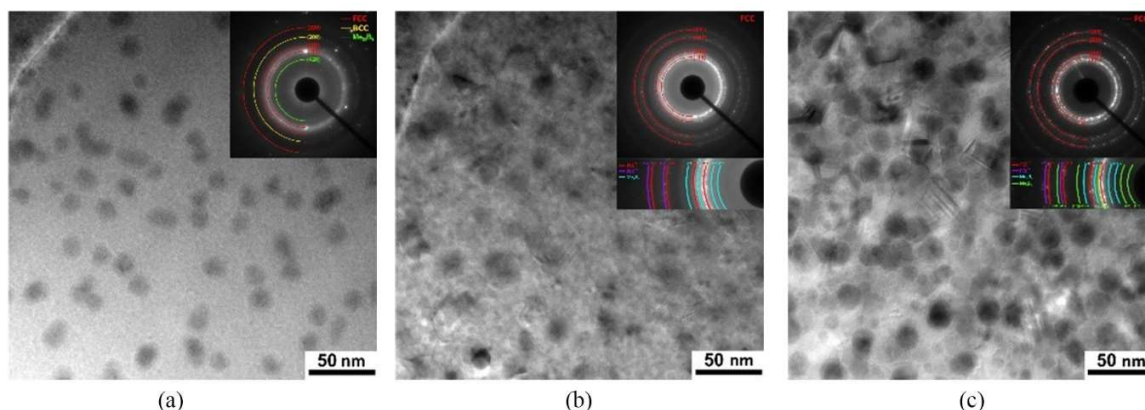


Рис. 5. Изображения микроstructures ПЭМ сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ после отжига в течении 300 секунд при температурах (a) T_x , (b) T_{p2} и (c) T_{p3} .

пературах. На рисунке 6 представлены зависимости микротвердости сплавов от температуры отжига и фазового состава сплавов.

Микротвердость сплавов в закаленном состоянии не зависит от содержания бора в составе сплава. Формирование в структуре смеси аморфной фазы с ОЦК и ГЦК фазами не приводит к изменениям значений микротвердости сплавов с содержанием бора 14-22%. Формирование в структуре сплавов дисперсной смеси ГЦК фазы с боидами типа Me_{23}B_6 приводит к резкому росту микротвердости сплавов. При этом доля борида, увеличивающаяся при увеличении содержания бора в составе, оказывает значительное влияние на уровень значений микротвердости сплавов. Наблюдается резкое увеличение микротвердости сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ при формировании дисперсной смеси ГЦК + Me_{23}B_6 доля борида в которой наибольшая. Интересной особенностью всех сплавов вне зависимости от содержания бора, является снижение микротвердости при выделении борида Me_3B_2 и формировании ГЦК фазы с большим периодом решетки. При этом значения микротвердости в сплавах с 14 и 17% бора, опускаются ниже значений микротвердости аморфной фазы.

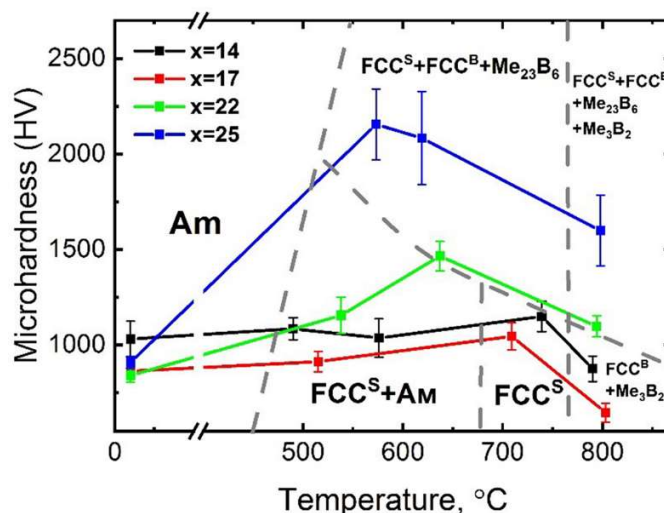


Рис. 6. Зависимости микротвердости сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$ от режима отжига и фазового состава.

Диаграммы состояния типа Ме-В, где Ме – Fe, Ni, Co, Cr, V характеризуются наличием легкоплавкой эвтектики твердый раствор – борид, при этом эвтектическая точка расположена в районе концентраций 17-22% В [33–36]. Известно, что наилучшей способностью к аморфизации при за-

калке из жидкого состояния обладают сплавы находящиеся вблизи эвтектической точки [5, 37]. Таким образом наблюдаемое увеличение стеклообразующей способности исследуемых сплавов при увеличении содержания бора с 14 до 17% связано с приближением состава сплава к эвтектическому в данной системе. Высокое содержание никеля в составе сплавов приводит к стабилизации при комнатной температуре в результате закалки из жидкости многокомпонентной ГЦК фазы и аморфной фазы при низком содержании бора, так как никель является элементом γ -стабилизатором. Аналогично тому как это наблюдается в аморфных сплавах на основе Fe-Ni [38, 39].

Увеличение доли бора в составе приводит к росту стабильности аморфной фазы при нагреве, о чем свидетельствует рост температуры кристаллизации. Особо стоит отметить, что в сплаве $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ наблюдается T_g и температурный интервал переохлажденной жидкости, что указывает на высокую стабильность аморфной фазы к кристаллизации и высокую стеклообразующую способность [37, 40].

Обычно кристаллизация аморфных сплавов систем Me-B, особенно богатых металлами, контролируется перераспределением легирующих элементов в структуре сплава. Наблюдается образование областей, разделяющихся на области обогащенные металлами и обогащенные бором, что приводит к первичной кристаллизации ОЦК или ГЦК фаз и температурной стабилизации остаточной аморфной матрицы, обогащенной бором. Дальнейшее увеличение температуры приводит к кристаллизации аморфной матрицы по эвтектическому механизму [41]. В исследуемых сплавах первая стадия кристаллизации в сплавах с содержанием бора до 22% приводит к формированию в аморфной матрице в основном кристаллов многокомпонентной ГЦК фазы размером 3-5 нм, а также незначительной долей кристаллов ОЦК фазы, что обусловлено довольно большим количеством α -стабилизаторов в составе сплавов. Ранее такой механизм кристаллизации наблюдался в аморфных высокоэнтропийных сплавах системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B [28]. Следующие стадии кристаллизации сплавов с содержанием бора 14 (T_{p2} и T_{p3}) и 17% (T_{p2}) приводит к формированию в структуре смеси двух твердых растворов ГЦК и ОЦК фаз, практически полностью состоящей из многокомпонентного ГЦК^M твердого раствора. Стоит отметить, что после указанных стадий кристаллизации в структуре отсутствует остаточная аморфная фаза. Последующая стадия кристаллизации в данных сплавах связана с формированием в структуре сплавов боридов Me_3B_2 и увеличением периода твердого раствора (образованием ГЦК^B). Бор практически не растворим в металлах, его максимальная растворимость не превышает десятых долей процента при эвтектической температуре [33, 36] и обычно растворяется по механизму внедрения. При этом он обладает наименьшим радиусом атомов из всех присутствующих легирующих элементов. Железо, кобальт и никель имеют примерно одинаковый радиус атома, а ванадий и хром – элементы с большим радиусом атома. Таким образом формирование многокомпонентной ГЦК фазы при растворении в нем хрома и ванадия должно приводить к увеличению периода решетки. Известно, что в исследуемых сплавах формируются бориды на основе ванадия и хрома, как элементов, обладающих наиболее отрицательной энтальпией смещения в парах с бором [42]. Так как структура сплавов после предпоследней стадии кристаллизации не содержит остаточной аморфной фазы, логично предположить формирование боридов при высокотемпературной экзотермической реакции происходит путем выделения из пересыщенной бором ГЦК фазы, что и приводит к изменению его параметра решетки. Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод, что бор в исследуемых сплавах с малым его содержанием (14 и 17 ат. %) способен полностью растворяться в ГЦК фазе при кристаллизации из аморфного состояния, уменьшая ее период решетки. Такое поведение бора, не характерное для традиционных способов получения сплава, можно объяснить высокоэнтропийным эффектом заключающемся в снижении скорости диффузии [18, 19, 43], кристаллизацией аморфной фазы, происходящей при относительно низкой температуре, что так же затрудняет диффузию и сильной связи ванадия и хрома с бором, которые могут образовывать устойчивые комплексы.

Кристаллизация сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{78}\text{B}_{22}$ начинается так же с образованием в аморфной матрице кристаллов многокомпонентной ГЦК фазы, однако уже на следующей стадии кристаллизации происходит эвтектическая кристаллизация с образованием дисперсной смеси ГЦК + Me_{23}B_6 , при этом на дифрактограммах сплавов отчетливо видны отражения от двух ГЦК фаз с

разным периодом решетки. Третий этап кристаллизации сплава связан с выделением из ГЦК^М фазы борида Me_3B_2 , при этом происходит увеличение доли ГЦК^Б фазы. Таким образом можно предположить, что на начальном этапе кристаллизации в сплаве $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{78}\text{B}_{22}$ формируется в основном ГЦК^Б, а при последующей эвтектической кристаллизации образуется фаза ГЦК^М, из которой в последствии выделяется борид Me_3B_2 .

В сплаве $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ кристаллизация происходит по эвтектической реакции с образованием смеси фаз ГЦК^М + Me_{23}B_6 , однако на изображениях структуры ПЭМ наблюдается помимо эвтектической смеси, относительно крупные первичные кристаллы ГЦК^Б фазы. Таким образом, можно утверждать о наложении двух реакций кристаллизации первичной и эвтектической, о чем свидетельствует наложение экзотермических реакций на ДСК кривой. Дальнейший процесс кристаллизации, так же как у сплава $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{78}\text{B}_{22}$ связан с распадом пересыщенной бором фазы ГЦК^М с образованием борида Me_3B_2 .

Можно предположить, что максимально возможное количество бора способное раствориться в ГЦК фазе при кристаллизации аморфной фазы составляет ~20 ат. %, что вероятно связано с содержанием хрома и ванадия в сплаве, способных связывать бор в устойчивые комплексы, не позволяя ему сегрегировать. Увеличение содержания бора в составе сплава, приводит к изменению механизма кристаллизации, при котором избыточное содержание бора (не связанное с ванадием и хромом) связывается в борид Me_{23}B_6 по эвтектической реакции кристаллизации. При этом сохраняется высокая растворимость бора в ГЦК фазе, образующейся по эвтектической реакции. Стоит отметить, что содержание бора в сплаве оказывает значительное влияние на температуры всех экзотермических реакций, кроме самой высокотемпературной, так как она связана не с кристаллизацией аморфной фазы, а с выделением из пересыщенного ГЦК^М твердого раствора частиц боридов Me_3B_2 . Такое поведение косвенно подтверждает одинаковую растворимость бора в ГЦК фазе, близкую к максимальной, в сплавах с различным содержанием бора, и свидетельствующее о схожей термической стабильности фазы ГЦК^М к распаду.

В таблице 3 приведены обобщенные данные демонстрирующие фазовые превращения в процессе кристаллизации исследуемых сплавов.

Ранее наблюдалось, что в сплавах системы Fe-Ni-Co-Cr-B содержание бора в сплаве не оказывает влияния на микротвердость сплавов в закаленном состоянии [26]. Схожее поведение демонстрируют исследуемые в настоящей работе сплавы. Формирующаяся при кристаллизации в сплавах $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{86}\text{B}_{14}$ и $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$ основная ГЦК фаза имеет химический состав близкий к аморфной матрице, что связано с отсутствием в структуре областей остаточной аморфной фазы обогащенной бором, что вероятно является причиной практически неизменной микротвердости сплавов в структурных состояниях от аморфного до наноразмерной смеси ГЦК и ОЦК фаз. Стоит отметить, что в высокоэнтропийных сплавах системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B наблюдался значительный рост твердости при кристаллизации в аморфной матрице смеси ГЦК и ОЦК фаз, однако, характерным отличием являлось обогащение остаточной аморфной матрицы бором, и ростом микротвердости сплавов системы Fe-Ni-Co-Cr-Mo-B при увеличении содержания бора в составе сплава [28].

Наблюдаемый резкий рост микротвердости сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{78}\text{B}_{22}$ и $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$ обусловлен сменой механизма кристаллизации аморфной матрицы с зарождения и роста первичных кристаллов ГЦК фазы на эвтектический механизм кристаллизации с формированием в структуре наноразмерной смеси ГЦК^М + Me_{23}B_6 . Наблюдаемый рост микротвердости связан с двумя факторами – размером кристаллитов в смеси, не превышающим нескольких нанометров, а так же значительной разницей в механических свойствах многокомпонентной ГЦК фазы и борида Me_{23}B_6 , обладающего сильной ковалентной межатомной связью.

Снижение микротвердости всех сплавов после высокотемпературной экзотермической реакции обусловлено распадом пересыщенной бором многокомпонентной ГЦК фазы с выделением боридов Me_3B_2 . Растворение в ГЦК решетке большого количества атомов бора с малым радиусом атома приводит к созданию больших упругих искажений решетки, затрудняющих дислокационное скольжение в ГЦК фазе. Образование больших искажений кристаллической решетки подтверждается оценкой микродеформаций по рентгенограммам сплавов. В пересыщенной бором ГЦК фазе

Таблица 3. Фазовые превращения в процессе кристаллизации сплавов $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$

Сплав	Реакция кристаллизации	Температура начала реакции, °C	Тип реакции
$(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{86}\text{B}_{14}$	1. Ам + ГЦК ^М → Ам + ГЦК ^М + ОЦК	474	Кристаллизация аморфной фазы с образованием твердых растворов с ГЦК ^М и ОЦК решетками
	2. Ам + ГЦК ^М + ОЦК → ГЦК ^М + ОЦК	715	Кристаллизация аморфной фазы с образованием твердого раствора с ГЦК ^М решеткой
	3. ГЦК ^М + ОЦК → ГЦК ^В + Me ₃ B ₂	770	Выделение частиц боридов из ГЦК ^М твердого раствора и растворение ОЦК фазы
$(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{83}\text{B}_{17}$	1. Ам → Ам + ГЦК ^М + ОЦК	496	Кристаллизация аморфной фазы с образованием твердых растворов с ГЦК ^М и ОЦК решетками
	2. Ам + ГЦК ^М + ОЦК → ГЦК ^М + ОЦК	688	Кристаллизация аморфной фазы с образованием твердого раствора с ГЦК ^М решеткой
	3. ГЦК ^М + ОЦК → ГЦК ^В + Me ₃ B ₂	788	Выделение частиц боридов из ГЦК ^М твердого раствора и растворение ОЦК фазы
$(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{78}\text{B}_{22}$	1. Ам → Ам + ГЦК ^В	521	Кристаллизация аморфной фазы с образованием твердого раствора с ГЦК ^В решеткой
	2. Ам + ГЦК ^В → ГЦК ^В + ГЦК ^М + Me ₂₃ B ₆	603	Эвтектическая кристаллизация остаточной аморфной матрицы с образованием смеси твердого раствора с ГЦК ^М решеткой и борида Me ₂₃ B ₆
	3. ГЦК ^В + ГЦК ^М + Me ₂₃ B ₆ → ГЦК ^В + ГЦК ^М + Me ₂₃ B ₆ + Me ₃ B ₂	777	Выделение частиц боридов Me ₃ B ₂ из ГЦК ^М твердого раствора.
$(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{75}\text{B}_{25}$	1. Ам → ГЦК ^В + ГЦК ^М + Me ₂₃ B ₆	563	Сложно разделяемые реакции кристаллизации твердого раствора с ГЦК ^В решеткой и эвтектическая кристаллизация остаточной аморфной матрицы с образованием смеси твердого раствора с ГЦК ^М решеткой и борида Me ₂₃ B ₆
	2. ГЦК ^В + ГЦК ^М + Me ₂₃ B ₆ → ГЦК ^В + ГЦК ^М + Me ₂₃ B ₆ + Me ₃ B ₂	782	Выделение частиц боридов Me ₃ B ₂ из ГЦК ^М твердого раствора.

они микродеформации составляют ~0.005, а после выделения боридов снижаются до значений ~0.0003. Изменение механических свойств при выделении боридов из пересыщенного твердого раствора, зависит от большого количества факторов, таких как морфология и размер выделяемых частиц, плотность и место выделений и является отдельной исследовательской задачей. Наблюдаемое в данной работе снижение обусловлено тем, что бориды выделяются не только в теле зерна ГЦК фазы, но и по ее границам с размером, сопоставимым с размерами ГЦК фазы, что обусловлено высокой температурой отжига и высокой скоростью диффузии легирующих элементов. При этом происходит обеднение ГЦК фазы бором, хромом и ванадием – элементами с малым и большими радиусами атомов, относительно Ni, Fe, Co, соответственно. Это в свою очередь приводит к снижению упругих напряжений в ГЦК фазе, что совместно с увеличением размера зерна приводит к облегчению дислокационного скольжения и снижению микротвердости.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе методом быстрой закалки из жидкого состояния получены сплавы $(\text{Fe}_{0.25}\text{Co}_{0.25}\text{Ni}_{0.25}\text{Cr}_{0.125}\text{V}_{0.125})_{100-x}\text{B}_x$, где $x = 14, 17, 22$ и 25 и исследован процесс их термической кристаллизации. Установлено, что сплавы с 17% и более содержания бора – обладают полностью аморфной структурой после закалки, сплав с 14% бора – в закаленном состоянии обладает частично кристаллической структурой. Увеличение содержания бора в составе сплавов приводит к увеличению термической стабильности аморфной фазы к кристаллизации и стабилизации переохлажденной жидкости при содержании бора 25%. В сплавах с содержанием бора от 14 до 17% наблюдается кристаллизация смеси многокомпонентных ГЦК и ОЦК фаз пересыщенных бором, из которых при высоких температурах выделяется борид Me_3B_2 , что приводит к снижению микротвердости сплавов с ~ 1000 HV до 700 HV. При увеличении содержания бора структура сплавов после начальных стадий кристаллизации, представляет собой наноразмерную эвтектическую смесь многокомпонентной ГЦК фазы пересыщенного бором с боридом Me_{23}B_6 , размерный фактор смеси и наличие большого количества твердого борида обеспечивает значительный рост микротвердости до 2000 HV, при этом отжиг при более высоких температурах приводит к выделению из твердого раствора боридом Me_3B_2 и снижению микротвердости сплавов. Показано, что сплавы системы Fe-Co-Ni-Cr-V-B имеют отличный от других аморфных высокоэнтропийных сплавов систем Me-B процесс кристаллизации, обусловленный растворением бора в многокомпонентной ГЦК фазе.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность за помощь в исследовании структуры методом просвечивающей микроскопии междисциплинарному ресурсному центру СПбГУ по направлению "Нанотехнологии".

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда № 22-79-10055, <https://rscf.ru/project/22-79-10055/>.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klement, W., Willens, R.H., and Duwez, P., Non-crystalline Structure in Solidified Gold-Silicon Alloys, *Nature*, 1960, vol. 187, p. 869–870. <https://doi.org/10.1038/187869b0>
2. Duwez, P. and Lin, S.C.H., Amorphous ferromagnetic phase in iron-carbon-phosphorus alloys, *J. Appl. Phys.*, 1967, vol. 38, p. 4096–4097. <https://doi.org/10.1063/1.1709084>
3. Chin, G.Y. and Wernick, J.H., Chapter 2 Soft magnetic metallic materials, in *Handbook of Ferromagnetic Materials*, 1980, vol. 2, p. 55–188. [https://doi.org/10.1016/S1574-9304\(05\)80103-8](https://doi.org/10.1016/S1574-9304(05)80103-8)
4. Inoue, A. and Kong, F., Soft Magnetic Materials, *Encycl. Smart Mater.*, Elsevier, 2022, p. 10–23. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.11725-4>
5. Suryanarayana, C. and Inoue, A., *Bulk metallic glasses: Second edition*, CRC Press, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315153483>
6. Ashby, M. and Greer, A., Metallic glasses as structural materials, *Scr. Mater.*, 2006, vol. 54, p. 321–326. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.09.051>
7. Greer, A.L., Metallic Glasses, *Science*, 1995, vol. 267, p. 1947–1953. <https://doi.org/10.1126/science.267.5206.1947>
8. Sato, K., Sharma, P., Zhang, Y., Takenaka, K., and Makino, A., Crystallization induced ordering of hard magnetic L1 0 phase in melt-spun FeNi-based ribbons, *AIP Adv.*, 2016, vol. 6, p. 055218. <https://doi.org/10.1063/1.4952968>

9. Zanaeva, E.N., Bazlov, A.I., Ubyivovk, E.V., and Milkova, D.A., Amorphous Alloys of the Fe–Co–Cr–B–Si System as a Base for Designing Nanostructured Hard Magnetic Materials, *Phys. Met. Metallogr.*, 2023, vol. 124, p. 537–543. <https://doi.org/10.1134/S0031918X23600811>
10. Zanaeva, E.N. and Bazlov, A.I., Dependence of magnetic properties and their thermal stability on the phase composition of Fe–Co–Cr–B–Si alloy tapes, *Fiz. Mezomekhanika*, 2024, vol. 27. https://doi.org/10.55652/1683-805X_2024_27_6_106-115
11. Herzer, G., Modern soft magnets: Amorphous and nanocrystalline materials, *Acta Mater.*, 2013, vol. 61, p. 718–734. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.040>
12. Mushnikov, N.V., Potapov, A.P., Shishkin, D.A., Protasov, A.V., Golovnya, O.A., Shchegoleva, N.N., Gaviko, V.S., Shunyaev, K.Y., Bykov, V.A., Starodubtsev, Y.N., and Belozero, V.Y., Magnetic properties and structure of nanocrystalline FINEMET alloys with various iron contents, *Phys. Met. Metallogr.*, 2015, vol. 116, p. 663–670. <https://doi.org/10.1134/S0031918X15070108>
13. Kong, F.L., Han, Y., Wang, X.H., Han, F.F., Zhu, S.L., and Inoue, A., SENNTIX-type amorphous alloys with high Bs and improved corrosion resistance, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 707, p. 195–198. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.083>
14. Churyumov, A.Yu., Bazlov, A.I., Solonin, A.N., Zadorozhnyi, V.Yu., Xie, G.Q., Li, S., and Louzguine-Luzgin, D.V., Structure and mechanical properties of Ni–Cu–Ti–Zr composite materials with amorphous phase, *Phys. Met. Metallogr.*, 2013, vol. 114, p. 773–778. <https://doi.org/10.1134/S0031918X13090044>
15. Abrosimova, G.E., Aronin, A.S., Kir'janov, Y.V., Gloriant, T.F., and Greer, A.L., Nanostructure and microhardness of AL86Ni11YB3 nanocrystalline alloy, *Nanostructured Mater.*, 1999, vol. 12, p. 617–620. [https://doi.org/10.1016/S0965-9773\(99\)00200-7](https://doi.org/10.1016/S0965-9773(99)00200-7)
16. Cheng, J., Wang, J., Yun, Y., Rui, J., Zhao, W., and Li, F., A novel core-shell structure reinforced Zr-based metallic glass composite with combined high strength and good tensile ductility, *J. Alloys Compd.*, 2019, vol. 803, p. 413–416. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.06.310>
17. Miracle, D.B. and Senkov, O.N., A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Mater.*, 2019, vol. 122, p. 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
18. Paul, T.R., Belova, I.V., and Murch, G.E., Analysis of diffusion in high entropy alloys, *Mater. Chem. Phys.*, 2018, vol. 210, p. 301–308. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.06.039>
19. Verma, V., Belcher, C.H., Apelian, D., and Lavernia, E.J., Diffusion in High Entropy Alloy Systems – A Review, *Prog. Mater. Sci.*, 2024, vol. 142, p. 101245. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2024.101245>
20. Huo, J., Huo, L., Li, J., Men, H., Wang, X., Inoue, A., Chang, C., Wang, J.-Q., and Li, R.-W., High-entropy bulk metallic glasses as promising magnetic refrigerants, *J. Appl. Phys.*, 2015, vol. 117, p. 073902. <https://doi.org/10.1063/1.4908286>
21. Chen, Y., Dai, Z.-W., and Jiang, J.-Z., High entropy metallic glasses: Glass formation, crystallization and properties, *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 866, p. 158852. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158852>
22. Ma, L., Wang, L., Zhang, T., and Inoue, A., Bulk glass formation of Ti–Zr–Hf–Cu–M (M=Fe, Co, Ni) alloys, *Mater. Trans.*, 2002, vol. 43, p. 277–280. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.277>
23. Luan, H., Li, K., Shi, L., Zhao, W., Bu, H., Gong, P., and Yao, K.-F., Recent progress in high-entropy metallic glasses, *J. Mater. Sci. Technol.*, 2023, vol. 161, p. 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.03.031>
24. Inoue, A., Kitamura, A., and Masumoto, T., The effect of aluminium on mechanical properties and thermal stability of (Fe, Co, Ni)–Al–B ternary amorphous alloys, *J. Mater. Sci.*, 1981, vol. 16, p. 1895–1908. <https://doi.org/10.1007/BF00540638>
25. Inoue, A., Kobayashi, K., Nose, M., and Masumoto, T., Mechanical properties of (Fe, Co, Ni)–M–B (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta and Mo) amorphous alloys with low boron concentration, *Le J. Phys. Colloq.*, 1980, vol. 41, p. C8-831–C8-834. <https://doi.org/10.1051/jphyscol:19808204>
26. Ding, J., Inoue, A., Han, Y., Kong, F.L., Zhu, S.L., Wang, Z., Shalaan, E., and Al-Marzouki, F., High entropy effect on structure and properties of (Fe,Co,Ni,Cr)–B amorphous alloys, *J. Alloys Compd.*, 2017, vol. 696, p. 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.223>
27. Wang, F., Inoue, A., Kong, F.L., Han, Y., Zhu, S.L., Shalaan, E., and Al-Marzouki, F., Formation, thermal stability and mechanical properties of high entropy (Fe,Co,Ni,Cr,Mo)–B amorphous alloys, *J. Alloys Compd.*, 2018, vol. 732, p. 637–645. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.227>
28. Wang, F., Inoue, A., Kong, F.L., Zhu, S.L., Shalaan, E., Al-Marzouki, F., Botta, W.J., Kiminami, C.S., Ivanov, Y.P., and Greer, A.L., Formation, stability and ultrahigh strength of novel nanostructured alloys by partial crystallization of high-entropy (Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.125})_{86–89}B_{11–14} amorphous pha, *Acta Mater.*, 2019, vol. 170, p. 50–61. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.019>
29. Zhao, C.C., Inoue, A., Kong, F.L., Zhang, J.Y., Chen, C.J., Shen, B.L., Al-Marzouki, F., and Greer, A.L., Novel phase decomposition, good soft-magnetic and mechanical properties for high-entropy

- (Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mn_{0.125})₁₀₀-B ($x = 9-13$) amorphous alloys, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 843, p. 155917. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155917>
30. Wang, F., Inoue, A., Kong, F.L., Zhao, C.C., Zhang, J.Y., Zhu, S.L., Botta, W.J., Kiminami, C.S., Ivanov, Y.P., and Greer, A.L., Formation, thermal stability and mechanical properties of high-entropy (Fe_{0.25}Co_{0.25}Ni_{0.25}Cr_{0.125}Mo_{0.0625}Nb_{0.0625})₁₀₀-B_x ($x = 7-14$) amorphous alloys, *J. Alloys Compd.*, 2020, vol. 825, p. 153858. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153858>
31. Bazlov, A., Storchko, I., Ubyivovk, E., Parkhomenko, M., Magomedova, D., and Zanaeva, E., Structure and Properties of Amorphous Quasi-High-Entropy Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-B Alloys with Various Boron Content, *Metals (Basel)*, 2023, vol. 13. <https://doi.org/10.3390/met13081464>
32. Базлов, А., Строчко, И., Занаева, Э., Убийвовк, Е., Пархоменко, М., Милькова, Д., и Брюханова, В., Влияние замены молибдена ванадием на склонность к аморфизации, структуру и термические свойства высокоэнтروпийных сплавов системы Fe-Co-Ni-Cr-(Mo,V)-B, 2023, с. 86–92. <https://doi.org/10.1007/s11015-024-01664-y>
33. Portnoi, K.I., Romashov, V.M., Chubarov, V.M., Levinskaya, M.K., and Salibekov, S.E., Phase diagram of the system nickel-boron, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1967, vol. 6, p. 99–103. <https://doi.org/10.1007/BF00775639>
34. Portnoi, K.I., Levinskaya, M.K., and Romashov, V.M., Constitution diagram of the system iron-boron, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1969, vol. 8, p. 657–659. <https://doi.org/10.1007/BF00775428>
35. Portnoi, K.I., Romashov, V.M., Romanovich, I.V., Diagram of state of the chromium-boron system, *Sov. Powder Metall. Met. Ceram.*, 1969, vol. 8, p. 298–302. <https://doi.org/10.1007/BF00776077>
36. Spear, K.E., Liao, P.K., and Smith, J.F., The B–V (Boron–Vanadium) system, *J. Phase Equilibria.*, 1987, vol. 8, p. 447–454. <https://doi.org/10.1007/BF02893154>
37. Inoue, A., Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Mater.*, 2000, vol. 48, p. 279–306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6)
38. Zanaeva, E.N., Milkova, D.A., Bazlov, A.I., Ubyivovk, E.V., Tabachkova, N.Y., Churyumov, A.Y., and Inoue, A., Crystallization and its kinetics of soft magnetic (Fe_{1-x}Ni_x)₇₉B₁₂P₅Si₃C₁ glassy alloy ribbons, *J. Alloys Compd.*, 2021, vol. 888, p. 161475. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161475>
39. Pang, J., Qiu, K., Kong, F., Wang, A., Liang, X., Wang, C., Chang, C., Wang, X., and Liu, C.T., FeNiSiBP glassy alloys with tunable and attractive magnetic performance, *J. Non. Cryst. Solids.*, 2017, vol. 471, p. 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.06.008>
40. Suryanarayana, C. and Inoue, A., Iron-based bulk metallic glasses, *Int. Mater. Rev.*, 2013, vol. 58, p. 131–166. <https://doi.org/10.1179/1743280412Y.0000000007>
41. Glezer, A.M., Gorshenkov, M.V., Zhukov, D.G., Korchuganova, O.A., Aleev, A.A., Boll, T., Shurygina, N.A., and Shchetinin, I.V., Pinning of nanocrystals growth at Fe–Ni–B amorphous alloy crystallization: Atom probe investigations, *Mater. Lett.*, 2015, vol. 160, p. 339–342. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2015.07.153>
42. Takeuchi, A. and 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, *Mater. Trans.*, 2005, vol. 46, p. 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>
43. Hamaguchi, T., Nakamura, R., Asano, K., Wada, T., and Suzuki, T., Diffusion of boron in an amorphous iron-boron alloy, *J. Non. Cryst. Solids.*, 2023, vol. 601, p. 122070. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122070>

Сведения об авторах:

Базлов Андрей Игоревич, к.т.н., научный сотрудник, СПбГУ, bazlov@misis.ru,
Убийвовк Евгений Викторович, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник, СПбГУ, ubyivovk@gmail.com,
Занаева Эржена Нимаевна, к.т.н., научный сотрудник, СПбГУ, zanaeva@misis.ru,
Пархоменко Марк Сергеевич, к.т.н., научный сотрудник, СПбГУ, parkhomenko.m@misis.ru,
Табачкова Наталья Юрьевна, к.ф.-м.н., доцент, НИТУ МИСИС, ntabachkova@gmail.com.