

¹В.М. Юров*, ¹К.М. Маханов, ²А.К. Салькеева, ²А.С. Кусенова

¹Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, Караганда, Казахстан

²Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

*e-mail: exciton@list.ru

АНИЗОТРОПИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ КУБИЧЕСКИХ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ И ПОКРЫТИЙ

Аннотация. Эмпирическая модель, предложенная нами, позволяет рассчитывать толщину поверхности высокоэнтропийного сплава и анизотропию его поверхностной энергии. Для исследования брались кубические эквиаомные соединения с ГЦК структурой. Обнаружено, что эти структуры в поверхностном слое имеют толщину в среднем около 2 нм, что представляет 5-6 монослоев, которые подтверждены реконструкции или релаксации поверхности сплава. Эти структуры представляют собой наноструктурные образования. Оказывается, что толщина поверхности этих слоев примерно одинакова с толщиной поверхности слоев металлических стекол. У них также примерно одинакова твердость 500-800 НВ, но в 2-3 раза превышает твердость нержавеющей сталей – 200-400 НВ. На наш взгляд между высокоэнтропийными сплавами и металлическими стеклами есть много общего, несмотря на то, что первые представляют собой кристаллические, а вторые аморфные тела,

В предложенной эмпирической модели показано, что максимум поверхностной энергии достигается в плоскости [111]. Также показано, что температура плавления различных граней становится различной и при уменьшении размера частиц она изменяется по гиперболическому закону.

Ключевые слова: высокоэнтропийный сплав, толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия, металлическое стекло.

Введение. Чуть более 15 лет назад (2004) китайскими исследователями был предложен новый класс металлических сплавов, названный высокоэнтропийными сплавами (ВЭС) [1-3]. Особенностью этих сплавов является то, что они создаются из нескольких элементов, в основном из переходных металлов, в эквиаомных концентрациях. Изменение конфигурационной энтропии ΔS_{conf} твердого раствора из n эквиаомных элементов согласно Больцману можно рассчитать по формуле:

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \ln(1/n) = R \ln(n), \quad (1)$$

где R - газовая постоянная, n – число элементов смешивания.

При $n = 5$, $\Delta S_{\text{conf}} = 1,61R$ приближается к величине энтропии плавления большинства интерметаллидов (около $2R$). Однако позже было показано, что высокая энтропия смешивания не является необходимым условием образования однофазного твердого раствора, но сам термин названия такого сплава продолжает оставаться в употреблении [4-9]. По высокоэнтропийным сплавам существуют зарубежные обзоры и некоторые диссертации [10-12], однако исследования в этом направлении только набирают силу. Нами также были исследованы некоторые высокоэнтропийные сплавы и покрытия, полученные методом механического легирования и магнетронного распыления мишеней [13-15].

Обычно высокоэнтропийные сплавы и покрытия исследуют на их структуру и механические свойства, реже на их электрические и магнитные свойства. Проведенный нами анализ литературы по высокоэнтропийным сплавам и покрытиям не дал результатов по такому важному вопросу, как анизотропия поверхностной энергии таких сплавов.

В работе Шебзуховой и Арефьевой [16, 17] методом электронно-статистического расчета анизотропии поверхностной энергии металлов определен метод оценки для работы выхода электронов из металла. Проведены оценки поверхностной энергии и работы выхода электронно четырех основных граней кристаллов кадмия и цинка и пяти граней ртути.

В работе Бокарева [18, 19] анизотропия поверхностной энергии монокристаллов рассчитана из модели координационного плавления кристаллов. Основываясь на экспериментальных исследованиях и теоретических расчетах, показано, что модель координационного плавления кристаллов однозначно связывает физико-химические свойства поверхности монокристаллов с их кристаллической структурой.

В предложенной нами эмпирической модели рассчитывается не только анизотропия, но и толщина поверхностного слоя металла [20-22].

Объекты и методика эксперимента. В качестве материалов исследования были выбраны эквиатомные высокоэнтропийные сплавы композиции CoCrFeNi, CoCrFeNiMn представленные в работе [9] и наш сплав CrNiTiZrCu, описанный в работе [12], который также, как и предыдущие сплавы, имеет ГЦК структуру.

Сплавы CoCrFeNi и CoCrFeNiMn были получены методом вакуумно-дуговой плавки и литьем в водоохлаждаемую медную изложницу. Некоторые слитки были получены с добавлением алюминия, но структура сплавам оставалась неизменной. Для обеспечения химической однородности, все слитки переплавляли не менее 5 раз (рис. 1).

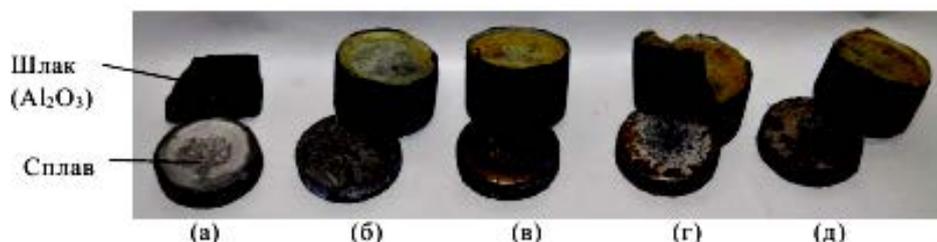


Рисунок 1. Внешний вид синтезированных сплавов NiCrCoFeMnAl_x, где (а) $x=0,2$; (б) $x=0,6$; (в) $x=1,0$; (г) $x=1,2$; (д) $x=1,6$; (е) $x=2,0$ [8]

Чтобы приготовить мишень CrNiTiZrCu использовались соответствующие металлические эквиатомные микропорошки. Далее полученный состав металла загружался в стакан мельницы, которая была изготовлена из карбида вольфрама и мелющие шары диаметром 5-10 мм также были изготовлены из вольфрамового карбида. Заполнив стакан мельницы бензином «Галоша», соединяли мельницу с разъемом вращения со скоростью 500 об/мин в течении 5 часов. Затем металлический состав сушился, прессовался в диск размером 100 мм в диаметре и толщиной 5 мм и помещался в термическую печь, в которой поддерживался нужный вакуум. Сам процесс проходил 3 часа. Полученная мишень CrNiTiZrCu использовалась при нанесении покрытий (рис. 2).

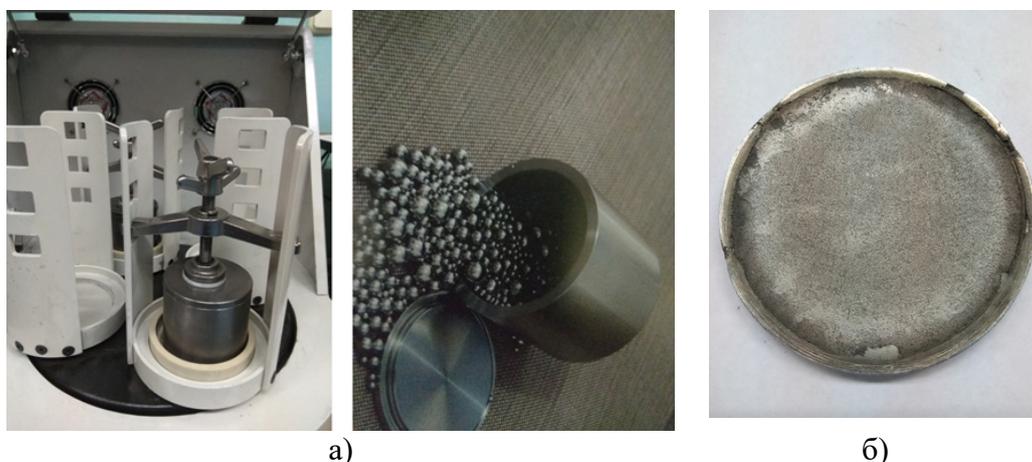


Рисунок 2. Мелющий стакан планетарной шаровой мельницы с добавленными мелющими телами (а) и изготовленная мишень CrNiTiZrCu (б)

Химические составы сплавов и мишени представлены в таблице 1.

Сплав системы CoCrFeNi имеет однофазную структуру с ГЦК решеткой с периодом решетки $a=3,577 \text{ \AA}$. Добавление Mn в сплав приводит к увеличению периода решетки до $a=3,602 \text{ \AA}$, сохраняя при этом структуру твердого раствора CoCrFeNiMn и тип решетки. Наш сплав имеет однофазную структуру с ГЦК решеткой с периодом решетки $a = 3,541 \text{ \AA}$.

Таблица 1. Химические составы слитков и мишени (ат. %)

| Сплав | Co | Cr | Fe | Ni | Mn | Ti | Zr | Cu |
|------------|------|------|------|------|------|------|------|-----|
| CoCrFeNi | 25,3 | 24,3 | 25,1 | 25,3 | - | - | - | - |
| CoCrFeNiMn | 19,9 | 20,6 | 20,1 | 20,0 | 19,5 | - | - | - |
| CrNiTiZrCu | - | 23,2 | - | 21,2 | - | 19,9 | 17,1 | 6,8 |

Расчеты поверхностной энергии будем проводить по формуле, выведенной в предположении отсутствия фазовых переходов I-го рода у данных веществ до температуры их плавления [20]:

$$\sigma_{hkl} = \left(\frac{\rho l_{hkl}}{M} \right) \int_0^{T_m} c_p dT. \quad (2)$$

где ρ – плотность кристаллического вещества, а M – его молекулярный вес, T_m – температура плавления, c_p – мольная теплоемкость, l_{hkl} – толщина первой координационной сферы в направлении $[hkl]$, которая для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранцентрированной (ГЦК) задается соотношениями [18, 19]:

$$\begin{aligned} \text{Im}3m, Z = 2; l_{100} = a; l_{110} = a\sqrt{2}; l_{111} = a/\sqrt{3}, \\ \text{Fd}3m, Z = 4; l_{100} = a; l_{110} = a/\sqrt{2}; l_{111} = 2a/\sqrt{3}. \end{aligned} \quad (3)$$

Параметр $R(I)$ связан с поверхностной энергией σ . В [22] нами показано, что с точностью до 3% выполняется соотношение:

$$\sigma = 10^{-3} \cdot T_m, \quad (4)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и для других кристаллических соединений. При $T=T_m$ из [20] получим:

$$R(I)_i = 0.24 \cdot 10^{-9} v. \quad (5)$$

Уравнение (5) показывает, что поверхностный слой толщиной $R(I)$ определяется одним параметром – молярным (атомным) объемом элемента $v=M/\rho$, M – молярная масса (г/моль), ρ – плотность (г/см³), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева. Для ВЭСов справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} T_m &= \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i, \\ M &= \sum_{i=1}^n c_i (M)_i, \\ \rho &= \sum_{i=1}^n c_i (\rho)_i. \end{aligned} \quad (6)$$

где $(T_m)_i$ – температура плавления каждого элемента сплава (К), $(M)_i$ – молярная масса каждого элемента сплава (г/моль), ρ – плотность каждого элемента сплава (г/см³), c_i – концентрация каждого элемента сплава, n – число элементов сплава. Все эти расчеты проводятся с использованием таблицы 1. Уравнение (4) можно переписать в виде:

$$\sigma(hkl) = 10^{-3} \cdot T_m \cdot l(hkl), \quad (7)$$

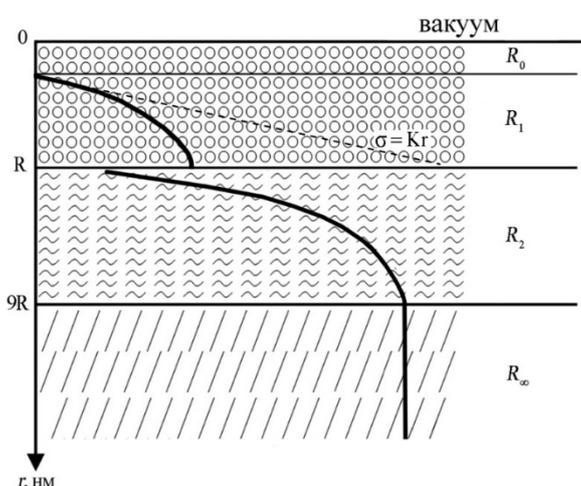
где $l(hkl)$ для кристаллов с объемно-центрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической структурой задается соотношениями (3) при $a = 1$.

Сделаем расчеты по (6) и (7), беря справочные данные по T_m , M , ρ [23-25].

Таблица 2. Толщина поверхностного слоя и анизотропия поверхностной энергии ВЭСов

| Сплав | (hkl) | Структура | T_m , К | $R(I)$, нм | σ_{hkl} мДж/м ² |
|------------|-------|-----------|-----------|-------------|--------------------------------------|
| CoCrFeNi | 100 | Fd3m | 1856 | 2,0 (6) | 1856 |
| | 110 | | | | 1326 |
| | 111 | | | | 2194 |
| CoCrFeNiMn | 100 | Fd3m | 1796 | 1,7 (5) | 1796 |
| | 110 | | | | 1293 |
| | 111 | | | | 2113 |
| CrNiTiZrCu | 100 | Fd3m | 1305 | 2,1 (6) | 1305 |
| | 110 | | | | 932 |
| | 111 | | | | 1535 |

Обсуждение результатов эксперимента. Предложенная нами эмпирическая модель схематически представлена на рис. 3. Она представляет собой идеальный атомарно-гладкий монокристалл без вакансий, дислокаций и других дефектов.



R_0 - слой де Бройля; R_1 - слой $R(I)$; R_2 - слой $R(II)$; R_∞ - слой массивного образца

Рисунок 3. Схематическое изображение поверхностного слоя [24]

Слой де Бройля $R_0 = \lambda_{дБ} = \hbar/p$ для металлов составляет от 0,01 нм до 0,1 нм. В этом слое начинаются квантовые размерные эффекты. К основным квантово размерным структурам относятся структуры с двумерным электронным газом – эпитаксиальные пленки, МДП-структуры, гетероструктуры и т.д.; структуры с одномерным газом – квантовые нити или проволоки; структуры с нульмерным газом – квантовые точки, ящики, кристаллиты [26].

В слое $R(I)$ с атомами чистых металлов происходит реконструкция и релаксация, связанная с перестройкой поверхности [27]. Для золота постоянная решетки равна $a = 0,41$ нм и поверхность перестраивается на расстоянии $R(I)_{Au} = 1,2/0,41 \approx 3$ три атомных монослоев. Размерные эффекты в слое $R(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие «квазиклассические» размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах [28].

Экспериментально их можно наблюдать на очень чистых монокристаллах, когда наблюдается режим скользящего падения излучения Рентгена и в случае угла падения равного или заведомо меньшего критического угла при полном внутреннем отражении [29]. В этом случае, волна преломления затухает по экспоненте на размерах порядка нанометра. В качестве примера, этот размер равен 3,1 нм для кремния и 1,2 нм для золота. Результатом такого процесса возникает волновое движение, которое распространяется вдоль поверхности и отражает толщину поверхностного слоя [27].

Слой $R(\Pi)$ простирается примерно до размера $R(\Pi) \approx 9R = R_\infty$, где начинается объемная фаза. С этого размера начинаются размерные свойства. Под наноматериалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых не превышают нанотехнологической границы ~ 100 нм, по крайней мере, в одном направлении [29-31].

Из таблицы 2 видно, что структуры CoCrFeNi, CoCrFeNiMn и CrNiTiZrCu имеют толщину поверхностного слоя в среднем около 2 нм, что составляет 5-6 монослоев и представляют собой наноструктуры. ОЦК и ГЦК кристаллические решетки высокоэнтропийного сплава на основе 5 элементов и их отличие показаны на рис. 4.

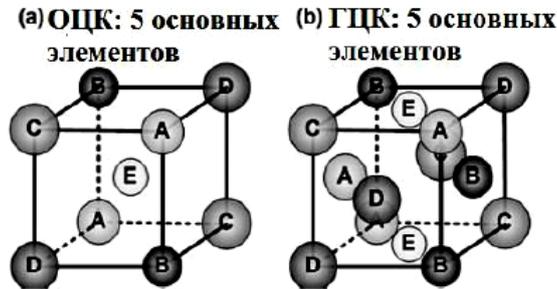


Рисунок 4. ОЦК и ГЦК кристаллические решетки высокоэнтропийного сплава на основе 5 элементов [32]

Рассматривая случай, когда сплав формируется из его составляющих элементов (рис. 4) в изобарических условиях, изменение ΔG_{mix} смешения от начального поэлементного состояния к состоянию после сплавления может быть выражено как:

$$\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}. \quad (8)$$

Равновесное состояние - это состояние при минимуме свободной энергии. На рис. 5а (согласно уравнению 1) показано увеличение энтропии смешения с увеличением количества элементов для эквимоллярных сплавов. Видно, что энтропия смешения для фаз твердого раствора увеличивается с малой величины для обычных сплавов до большой величины для высокоэнтропийных сплавов состава [2].

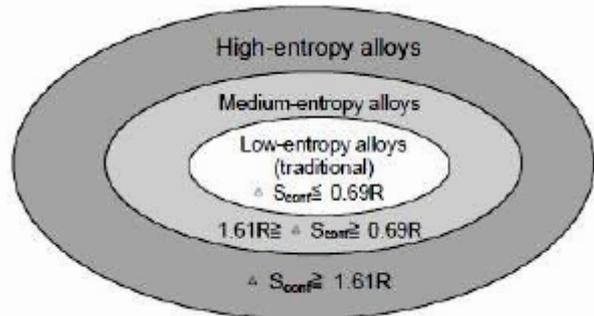
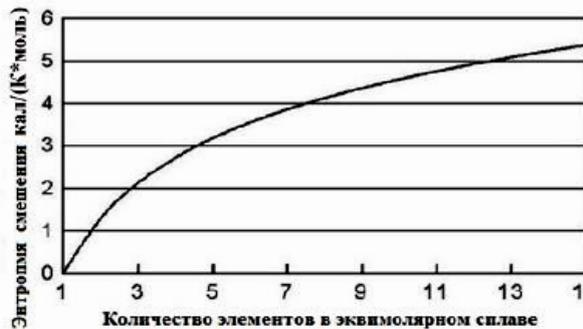


Рисунок 5. Приращение энтропии смешения к числу элементов в эквимоллярных сплавах в разупорядоченном состоянии (а), разделение мира сплавов по энтропии смешения [2]

Основываясь на эффекте энтропии смешения, существует возможность разделить многообразие сплавов на три поля, как показано на рис. 5б. Низкоэнтропийные сплавы - это традиционные сплавы. Высокоэнтропийные сплавы - это сплавы по крайней мере с пятью основными элементами. Среднеэнтропийные сплавы - это сплавы с 2...4 основными элементами. Высокоэнтропийный эффект активации возникновения неупорядоченной твердой фазы по существу встречается в поле высокоэнтропийных сплавов и должен в меньшей степени присутствовать в среднеэнтропийных сплавах. Стабилизация простой твердорастворной фазы важна для микроструктуры и свойств, которые могут быть получены в этих материалах [2].

Следует отметить, что толщина поверхностного слоя равная $R(I) = M/\rho$ для высокоэнтропийных сплавов значительно ниже, чем для структур 4-5 и более элементного состава (таблица 3) [22].

Таблица 3 показывает, что толщина поверхностного слоя $R(I)$ самых распространенных кристаллов на порядок превосходит толщину поверхностного слоя высокоэнтропийных сплавов.

Таблица 3. Толщина поверхностного слоя сложных кристаллов [22]

| Группа граната | R(I), нм | Группа граната | R(I), нм |
|---------------------|----------|--------------------------|----------|
| $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ | 25,9 | $Ca_3Fe_2Si_3O_{12}$ | 21,1 |
| $Fe_3Al_2(SiO_4)_3$ | 19,7 | $Ca_3Ti_2(Fe_2Si)O_{12}$ | 22,7 |
| $Mn_3Al_2[SiO_4]_3$ | 19,6 | $Ca_3Fe_2(SiO_4)_3$ | 18,8 |
| $Ca_3Al_2[SiO_4]_3$ | 21,7 | $Ca_3(VAlFe)_2(SiO_4)_3$ | 26,2 |

Это указывает на сильное сжатие кристаллической решетки, уменьшая ее молярный (атомный) объем согласно уравнению (5) и рис. 6.

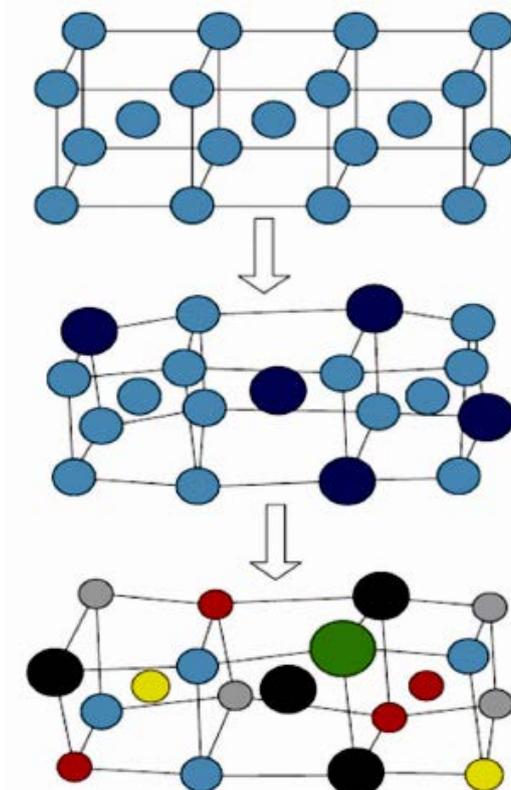


Рисунок 6. Схема формирования ОЦК – решетки многокомпонентного сплава $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ [10]

Сравнивая толщину поверхностного слоя высокоэнтропийных сплавов из таблицы 2 с толщиной поверхностного слоя металлических стекол, нами обнаружено большое сходство (таблица 4), $R(I)$ не более 2 нм [33].

Таблица 4. Толщина поверхностного слоя стекла [33]

| Стекло | M, г/моль | ρ , г/см ³ | R(I), нм |
|--|-----------|----------------------------|----------|
| Mg ₆₅ Cu ₂₅ Y ₁₀ | 40,7 | 3,8 | 1,8 |
| Pd ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀ | 72,3 | 8,9 | 1,4 |
| Fe ₇₈ Si ₁₀ B ₁₂ | 47,6 | 6,7 | 1,2 |
| Ti ₅₀ Be ₅₀ Zr ₁₀ | 36,6 | 3,7 | 1,7 |
| Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆ | 50,8 | 7,2 | 1,2 |
| Ni ₄₉ Fe ₂₉ P ₁₄ B ₆ Al ₂ | 56,7 | 7,8 | 1,2 |
| Zr ₆₂ Cu ₂₂ Al ₁₀ Fe ₅ Dy ₁ | 77,6 | 7,0 | 1,9 |
| Zr _{41,2} Ti _{13,8} Cu _{12,5} Ni ₁₀ Be _{22,5} | 53,8 | 5,7 | 1,6 |

Наиболее широко распространенным способом получения металлических стекол или аморфных сплавов является быстрая закалка расплава на движущуюся подложку. При этом расплав охлаждается (в зависимости от метода закалки) со скоростью $10^6 - 10^9$ градусов в секунду. При такой большой скорости охлаждения при комнатной температуре замораживается структура жидкости, и образец оказывается некристаллическим (рис. 7).

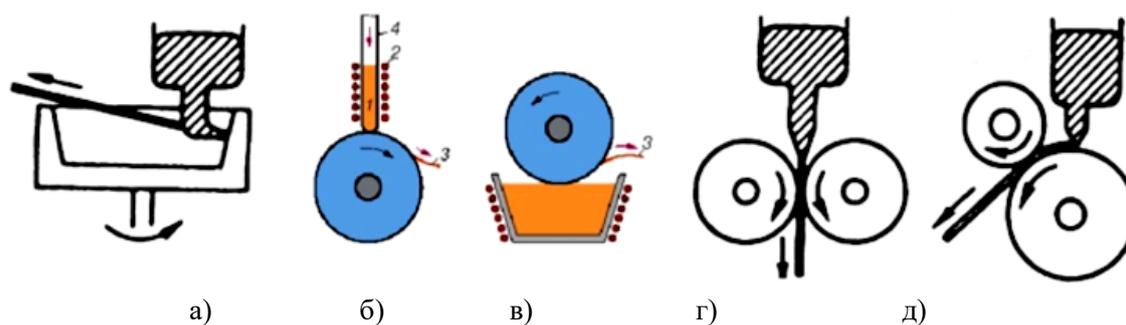


Рисунок 7. Методы получения тонкой ленты путем закалки из расплава:
 а) центробежная закалка; б) закалка на диске; в) прокатка расплава;
 г) центробежная закалка; д) планетарная закалка [34]

В обзоре [35] приведен список пяти основных рассматриваемых в настоящее время моделей структуры аморфных сплавов, но окончательной модели пока нет.

1. Модель, которая рассматривает жесткие сферы как хаос при их упаковке. Поскольку реальная плотность металлических стекол примерно на 5% ниже, нежели у соответствующих кристаллических структур, эта модель не является реальной.

2. Модель упаковки полиэдров. Модель рассматривает политетраэдрическую упаковку, которая принимает плотность упаковки полиэдров плотности жестких сфер.

3. Модель стереохимическая. Из-за того, что наиболее сильное взаимодействие происходит между близлежащими атомами, то можно рассматривать металлические стекла как твердые тела с ближнем порядком, как это происходит в реальных кристаллах с той лишь разницей, что металлические стекла допускают некоторый беспорядок. Эта модель справедлива для некоторых металлических стекол, но плохо применима для многих аморфных сплавов.

4. Модель эффективной упаковки квазиэквивалентных кластеров. Модель основана на рассмотрении структуры как некоторой упаковки кластеров с ближним порядком,

характерным для данного сплава. Причем координационный полиэдр, который образуется из соседних атомов создает локальное окружение без пор между кластерами. Эта модель применима для металлических стекол, состоящих из чистых металлов.

5. Модель среднего порядка или упаковки фракталами. Эта модель показывает, что средний порядок в металлических стеклах описывается теорией фракталов. Эти работы только начинают свой путь.

На наш взгляд между высокоэнтропийными сплавами и металлическими стеклами есть много общего. Сравним механические свойства высокоэнтропийных сплавов, металлических стекол и традиционных нержавеющей сталей.

Таблица 5 показывает, что микротвердость высокоэнтропийных сплавов и металлических стекол примерно одинаковы, но в 2-3 раза больше, чем нержавеющей сплавов. Это означает, что механизмы образования высокоэнтропийных сплавов имеют подобие пяти моделям формирования металлическим стеклам, отмеченным нами выше. Первое металлическое стекло $Au_{75}Si_{25}$ было получено американской группой в США в 1960 году [36], а первый высокоэнтропийный сплав был получен в 2004 году [1-3], то есть на 40 лет позже металлических стекол.

Обратимся теперь к таблице 2 и рассмотрим анизотропию поверхностной энергии ВЭСов. Из таблицы 2 видно, что максимум поверхностной энергии σ_{hkl} достигается в плоскости [111].

Металлы с гранцентрированной кубической (ГЦК) решёткой деформируются по плотноупакованным октаэдрическим плоскостям [111] в плотноупакованных направлениях $\langle 110 \rangle$ (рис. 8).

Таблица 5. Микротвердость μ высокоэнтропийных сплавов (ВЭС), металлических стекол (МС) и нержавеющей сталей (НС)

| ВЭС | μ , HV [9,10] | МС | μ , HV [34] | НС | μ , HV |
|-----------------|-------------------|---------------------------|-----------------|----------------------------------|------------|
| CoCrFeNi | 587 | $Fe_{80}B_{20}$ | 1100 | 316 Нержавеющая сталь | 189 |
| CoCrFeNiMn | 659 | $Fe_{78}Mo_2B_{20}$ | 1015 | 17-4 PH Нержавеющая сталь | 410 |
| CrNiTiZrCu | 890 (*) | $Fe_{40}Ni_{40}P_{14}B_6$ | 640 | Стеллит 6 (основа Co-Cr) | 413 |
| AlTiVFeNiZr | 800 | $Fe_{78}P_{13}C_7$ | 760 | Хастеллой С (на основе Ni-Mo-Fe) | 236 |
| MoTiVFeNiZr | 740 | $Fe_{78}Si_{10}B_{12}$ | 890 | 18X2H4MA | 269 |
| CuTiVFeNiZrCo | 630 | $Ni_{75}Si_8B_{17}$ | 860 | 15XCHD | 335 |
| MoTiVFeNiZrCo | 790 | $Co_{75}Si_{15}B_{10}$ | 910 | 20XGNP | 197 |
| AlTiVFeNiZrCoCr | 780 | $Ti_{50}Be_{40}Zr_{10}$ | 730 | 34XH1M | 229 |

В решетках в форме куба (см. рис. 6) вдоль направления ребра находится атомных единиц меньше, нежели диагональ куба в решетках ОЦК или диагональ грани ГЦК, где атомных единиц больше. То же самое справедливо и для плоскостей, которые пересекают грани решеток ОЦК и ГЦК. Поскольку атомных единиц по различным кристаллографическим направлениям отличается, а значит отличается их плотность, то это приводит к тому, что физические и химические проявляют анизотропию этих свойств в кристаллических твердых телах.

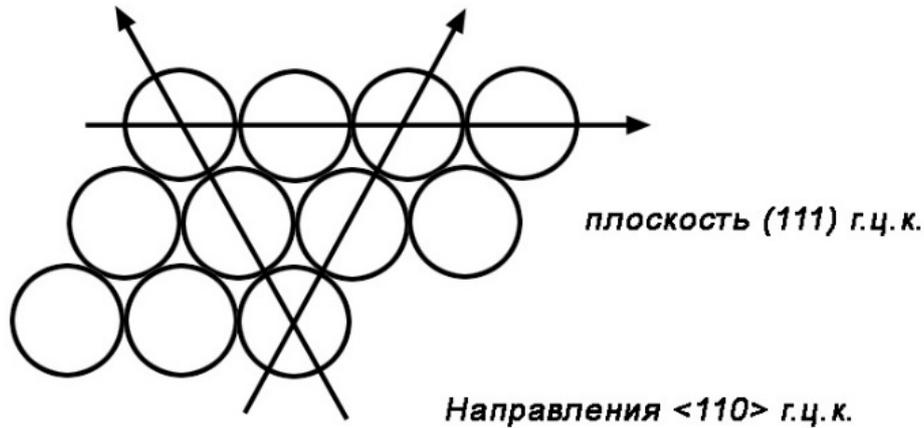


Рисунок 8. Схематическое представление плотноупакованной плоскости и плотноупакованных направлений в гранецентрированной кубической (ГЦК) решетке

Экспериментально исследовать энергию поверхности твердого тела довольно сложно, потому что атомы находятся не в жидкости, где они подвижны, а связаны довольно сильно межмолекулярным взаимодействием. Они становятся подвижными лишь при температуре, близкой к температуре плавления твердого вещества. При комнатной и более низкой температуре определить поверхностную энергию кристалла можно только зная его кристаллическое строение, то есть только в том случае, когда по тому или другому направлению можно совершить работу по раскалыванию кристалла, если само разрушение твердого тела было хрупким [37]. Такой метод в 1930 году был разработан Обреимовым [38] и состоял в раскалывании кристалла по плоскости спайности, которая изгибается и подсоединенный динамометр измеряет силу, препятствующую этому. Работа этой силы дает значение поверхностной энергии. Гилман [39] (таблица 6) таким методом при температуре жидкого азота ($T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$) измерил поверхностную энергию ряда кристаллов.

Таблица 6. Поверхностная энергия некоторых кристаллов [39]

| Кристалл | LiF (100) | MgO (100) | CaF ₂ (111) | CaCO ₃ (100) | Si (111) | Zn (0001) |
|---------------------------------|--------------|-----------|---------------------------|----------------------------|-------------|--------------|
| σ_s , мДж/м ² | 340 | 1200 | 450 | 230 | 1240 | 105 |

Ошибка, полученная при определении поверхностной энергии методом раскалывания кристалла, составляет от 10 до 20 %. Сравнивая таблицы 6 и 2 находим, что окись магния и кремния имеют близкие значения поверхностной энергии для ВЭСов, если учесть, что эти значения полученные в опытах при $T = -196\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Анизотропия поверхностной энергии приводит к тому, что температура плавления различных граней становится различной и при уменьшении размера частиц она изменяется по закону [40]:

$$T(r) = T_0 \left(1 - \frac{R(I)}{r} \right), \quad (9)$$

где T_0 – температура плавления массивного образца.

Из таблицы 5 видно, что при расстоянии чуть больше $r = 50$ нм температура плавления не изменяется, то есть размерный эффект не наблюдается.

Таблица 7. Анизотропия температуры плавления для ВЭСов

| Сплав | (hkl) | T ₀ , К | R(l), нм | T, К (5 нм), | T, К (10 нм), | T, К (20 нм), | T, К (50 нм), |
|------------|-------|--------------------|----------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| CoCrFeNi | 100 | 1856 | 2,00 | 1114 | 1415 | 1670 | 1782 |
| | 110 | | 1,43 | 1325 | 1591 | 1723 | 1803 |
| | 111 | | 2,35 | 984 | 1420 | 1638 | 1769 |
| CoCrFeNiMn | 100 | 1796 | 1,70 | 1185 | 1491 | 1643 | 1735 |
| | 110 | | 1,21 | 1361 | 1579 | 1687 | 1753 |
| | 111 | | 2,00 | 1078 | 1437 | 1616 | 1723 |
| CrNiTiZrCu | 100 | 1305 | 2,10 | 757 | 1031 | 1168 | 1250 |
| | 110 | | 1,50 | 914 | 1109 | 1207 | 1266 |
| | 111 | | 2,47 | 660 | 983 | 1144 | 1241 |

Исследование сплава $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}$ показало, что он в литом состоянии имеет твердость равной 513 HV [9]. На рис. 9а представлены литые, механически обработанные подшипники, изготовленные методом литья по выплавляемому модельному составу. Он может быть использован в тяжелых условиях, в качестве деталей для подземных электрических насосов, используемых в системе нефтяной скважины. Наш сплав CrNiTiZrCu имеет твердость 890 HV и использован нами для нанесения покрытий на турбинные лопатки из стали марки 20X13 (рис. 9б).



а)



б)

Рисунок 9. Два обработанных литых подшипника $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}$, изготовленных методом литья (а) [9]; турбинные лопатки с напылением CrNiTiZrCu [15]

Заключение. Представленные формулы позволили сделать расчеты толщины поверхностного слоя и анизотропии поверхностной энергии высокоэнтропийных сплавов (ВЭСов). Толщина поверхностного слоя трех ВЭСов составляет около 2 нм. Микротвердость высокоэнтропийных сплавов и металлических стекол примерно одинаковы, но в 2-3 раза больше, чем нержавеющих сплавов. Это означает, что механизмы образования высокоэнтропийных сплавов имеют подобие пяти моделям формирования металлическим стеклам. Первое металлическое стекло было получено американской группой в США в 1960 году, а первый высокоэнтропийный сплав был получен в 2004 году в Китае, то есть на 40 лет позже металлических стекол.

Нами показано, что максимум поверхностной энергии σ_{hkl} достигается в плоскости [111]. Металлы с гранцентрированной кубической (ГЦК) решёткой деформируются по плотноупакованным октаэдрическим плоскостям [111] в плотноупакованных направлениях $\langle 110 \rangle$. Анизотропия поверхностной энергии приводит к тому, что температура плавления различных граней становится различной и при уменьшении размера частиц она изменяется по гиперболическому закону. Приведены первые примеры практического применения высокоэнтропийных покрытий.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РК. Гранты №0118РК000063 и №Ф.0781.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin Ts.-Sh., Shun T.-Ts., Tsau Ch.-H., Chang Sh.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. – 2004. - Vol. 6. - №8. - P. 299-303.
- [2] Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // *Materials Science Forum*. – 2007. - Vol. 560. – P. 1-9.
- [3] Wang Y.P., Li B.Sh., Heng Zh.F. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy // *Advanced Engineering Materials*. – 2009. - Vol. 11. - № 8. – P. 641-644.
- [4] Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Новый класс материалов – высокоэнтропийные сплавы и покрытия // *Вестник ТГУ*. – 2013. - Том. 18. - вып. 4. – С. 1938-1940.
- [5] Шагинян Л.Р., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Фирстов С.А., Копылов И.Ф. Свойства покрытий из высокоэнтропийного сплава Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V, получаемых методом магнетронного распыления // *Сверхтвердые материалы*. – 2016. - № 1. – С. 33-43.
- [6] Костюк Г.И., Сысоев Ю.А., Мелкозерова О.М. Научные основы создания высокоэнтропийных нитридных, карбидных, боридных и оксидных нанопокровов на твёрдом сплаве T12A // *Открытые информационные и компьютерные интегрированные технологии*. – 2017. - № 75. – 121-131.
- [7] Горбань В.Ф., Андреев А.А., Чикрыжов А.М., Карпец М.В., Крапивка Н.А., Долманов А.В., Островерх А.А. Получение и физико-механические свойства высокоэнтропийного оксида на основе эквивалентного сплава CrFeCoNiMn // *Надтверді матеріали*. – 2019. - № 1. – С. 51-57.
- [8] Санин В.Н., Юхвид В.И., Икорников Д.Н. и др. СВС-металлургия литых высокоэнтропийных сплавов на основе переходных металлов // *ДАН НАН*. – 2016. - Том. 470. - №4. – С. 421-426.
- [9] Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater*. – 2017. - Vol. 122. - P. 448–511.
- [10] Шайсултанов Д.Г. Структура и механические свойства высокоэнтропийных сплавов системы CoCrFeNiX (X=Mn, V, Mn и V, Al и Cu). - Дисс. канд. тех. наук, Белгород, 2015. – 142 с.
- [11] Ивченко М.В. Структура, фазовые превращения и свойства высокоэнтропийных эквивалентных металлических сплавов на основе AlCrFeCoNiCu // Дисс. канд. физ.-мат. наук, Екатеринбург, 2015. - 167 с.
- [12] Юрченко Н.Ю. Разработка и исследование высокоэнтропийных сплавов с высокой удельной прочностью на основе системы Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr. - Диссер. кандидат. тех. наук, Белгород, 2019. 187 с.
- [13] Yurov V.M., Eremin E.N., Guchenko S.A. Wear resistance and tribological properties of high entropy coatings CrNiTiZrCu // *Eurasian Physical Technical Journal*. – 2020. - Vol.17. - No.1 (33). – P. 13-18.
- [14] Юров В.М., Гученко С.А., Маханов К.М. Структурные свойства высокоэнтропийного покрытия TiNiZrCuCr // *Современные наукоемкие технологии*. – 2020. - №4. – С. 78-83.
- [15] Юров В.М., Шельпяков Б.Н., Гученко С.А., Твардовский А.Н. Нанесение высокоэнтропийных покрытий на турбинные лопатки // *Тенденции развития науки и образования*. – 2020. - №59. - Часть 1. – 49-54.
- [16] Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. Анизотропия поверхностной энергии и работы выхода электрона ПВ металлов // *Журнал технической физики*. – 2019. – Том. 89. - вып. 2. – С. 306-309.
- [17] Шебзухова И.Г., Арефьева Л.П. Оценка поляризационной и дисперсионной поправок к поверхностной энергии граней металлических кристаллов // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2020. - Вып. 12. – С. 319-325.
- [18] Бокарев В.П., Красников Г.Я. Анизотропия физико-химических свойств монокристаллических поверхностей // *Электронная техника. Серия 3. Микроэлектроника*. - 2016. - №4(164). – С. 25-30.
- [19] Бочкарев В.П. Развитие физико-химических принципов оценки влияния поверхностной энергии на свойства материалов и процессы для технологии микроэлектроники. – Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук, Москва, 2020. – 299 с.
- [20] Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С. Анизотропия поверхностной энергии и толщины поверхностного слоя магнитных наноструктур // *Нано- и микросистемная техника*. – 2021. - Т. 23. - №2. – С. 59-62.
- [21] Юров В.М. Анизотропия поверхностной энергии кремния // *Вестник КазНУ им. аль Фараби*. – 2021. - №1(76). – С. 51-58.
- [22] Юров В.М., Гученко С.А., Лауринас В.Ч. Толщина поверхностного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. - Вып. 10. – С. 691-699.
- [23] Солнцев Ю.П. (ред.) *Металлы. Справочник*. - СПб.: Рубин, 2000. - 614 с.

- [24] Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. - Минск: Современная школа, 2005. - 608 с.
- [25] Кикоин И.К. (ред.) Таблицы физических величин. - М.: Атомиздат, 1976. – 1008 с.
- [26] Арутюнов К.Ю. Квантовые размерные эффекты в металлических наноструктурах // ДАН ВШ РАН. - 2015. - №3(28). – С. 7-16.
- [27] Оура К., Лифшиц В.Г., Саранин А.А., Зотов А.В., Катаяма М. Введение в физику поверхности. - М.: Наука, 2006. - 490 с.
- [28] Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. - 2001. - Т. 70 (4). – С. 307-329.
- [29] Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. – 412 с.
- [30] Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. - М.: Издательский центр «Академия», 2005. - 192 с.
- [31] Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. - М.: КомКнига, 2006. - 592 с.
- [32] Li B.-Y., Peng K., Hu A.-P., Zhou L.-P., Zhu J.-J., Li D.-Y. Structure and properties of FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x high-entropy alloy // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. – 2013. - V. 23. –P.735-741.
- [33] Yurov V.M., Kaykenov D.A. Surface and surface energy of metal glasses // Sciences of Europe. – 2020. - No. 51. - Vol. 1. – P. 71-74.
- [34] Абросимова Г.Е. Эволюция структуры металлических стекол при внешних воздействиях. – Диссертация доктора физ.-мат. наук, Черноголовка, 2012. – 296 с.
- [35] Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses // Progress in Materials Science. – 2011. - Vol. 56. – P. 379–473.
- [36] Болтынюк Е.В. Механическое поведение аморфных сплавов со структурой, модифицированной интенсивной пластической деформацией. – Диссертация кандидата физ.-мат. наук, Санкт-Петербург, 2018. – 133 с.
- [37] Кудря А.В. Роль разномасштабных структур в обеспечении пластичности и вязкости структурно-неоднородных сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. – 2005. – № 5. – С. 18-23.
- [38] Obreimoff J.W. The splitting reight of mica // Proc. Roy. Soc. - 1930. - V. A127. - P. 290-293.
- [39] Gilman J. Direct Measurements of the surface energies of crystals // J. Appl. Phys. – 1960. - Vol. 31. - № 2. - P. 2208-2216.
- [40] Юров В.М., Маханов К.М. Оценка температуры плавления наноструктур твердых тел // Нано- и микросистемная техника. – 2020. - Т. 22. - №7. – С. 347-351.

REFERENCES

- [1] Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin Ts.-Sh., Shun T.-Ts., Tsau Ch.-H., Chang Sh.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principle Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Advanced Engineering Materials. – 2004. - Vol. 6. - №8. - P. 299-303.
- [2] Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J. High-entropy alloys – a new era of exploitation // Materials Science Forum. – 2007. - Vol. 560. – P. 1-9.
- [3] Wang Y.P., Li B.Sh., Heng Zh.F. Solid Solution or Intermetallics in a High-Entropy Alloy // Advanced Engineering Materials. – 2009. - Vol. 11. - № 8. – P. 641-644.
- [4] Firstov S.A., Gorban V.F., Krapivka N.A., Pechkovsky E.P. A new class of materials - high-entropy alloys and coatings // Vestnik TSU. - 2013. - Vol. 18. - P. 1938-1940.
- [5] Shaginyan L.R., Gorban V.F., Krapivka N.A., Firstov S.A., Kopylov I.F. Properties of coatings from high-entropy alloy Al–Cr–Fe–Co–Ni–Cu–V obtained by magnetron sputtering // Superhard materials. - 2016. - No. 1. - P. 33-43.
- [6] Kostyuk G.I., Sysoev Yu.A., Melkozerova O.M. Scientific foundations for the creation of high-entropy nitride, carbide, boride and oxide nanocoatings on T12A hard alloy // Open information and computer integrated technologies. - 2017. - No. 75. – P. 121-131.
- [7] Gorban V.F., Andreev A.A., Chikryzhov A.M., Karpets M.V., Krapivka N.A., Dolomanov A.V., Ostroverkh A.A. Obtaining and physical and mechanical properties of high-entropy oxide based on equiatomic alloy CrFeCoNiMn // Superhard materials. - 2019. - No. 1. - P. 51-57.
- [8] Sanin V.N., Yukhvid V.I., Ikornikov D.N. et al. SHS metallurgy of cast high-entropy alloys based on transition metals // DAN NAN. - 2016. - Vol. 470. - No. 4. - P. 421-426.

- [9] Miracle D.B., Senkov O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts // *Acta Mater.* - 2017. - Vol. 122. - P. 448–511.
- [10] Shaisultanov D.G. Structure and mechanical properties of high-entropy alloys of the CoCrFeNiX system (X = Mn, V, Mn and V, Al and Cu). - Diss. Cand. those. Sciences, Belgorod, 2015. - 142 p.
- [11] Ivchenko M.V. Structure, phase transformations and properties of high-entropy equiatomic metal alloys based on AlCrFeCoNiCu // Diss. Cand. phys.-mat. Sciences, Yekaterinburg, 2015. - 167 p.
- [12] Yurchenko N.Yu. Development and research of high-entropy alloys with high specific strength based on the Al-Cr-Nb-Ti-V-Zr system. - Thesis. candid. those. Sciences, Belgorod, 2019. - 187 p.
- [13] Yurov V.M., Eremin E.N., Guchenko S.A. Wear resistance and tribological properties of high entropy coatings CrNiTiZrCu // *Eurasian Physical Technical Journal.* – 2020. - Vol.17. - No.1 (33). – P. 13-18.
- [14] Yurov V.M., Guchenko S.A., Makhnov K.M. Structural properties of the high-entropy TiNiZrCuCr coating // *Modern science-intensive technol.* - 2020. - No. 4. - P. 78-83.
- [15] Yurov V.M., Shelpyakov B.N., Guchenko S.A., Tvardovsky A.N. Application of high-entropy coatings on turbine blades // *Trends in the development of science and education.* - 2020. - No. 59. - Part 1.- P. 49-54.
- [16] Shebzukhova I.G., Arefieva L.P. Anisotropy of surface energy and electron work function IIB of metals // *Journal of technical physics.* - 2019. - Vol. 89. - no. 2. - P. 306-309.
- [17] Shebzukhova I.G., Arefieva L.P. Estimation of the polarization and dispersion corrections to the surface energy of the faces of metal crystals // *Physicochemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials.* - 2020. - Issue. 12. - P. 319-325.
- [18] Bokarev V.P., Krasnikov G.Ya. Anisotropy of physicochemical properties of single-crystal surfaces // *Electronic engineering. Series 3. Microelectronics.* - 2016. - No. 4 (164). - P. 25-30.
- [19] Bochkarev V.P. Development of physicochemical principles for assessing the effect of surface energy on the properties of materials and processes for microelectronic technology. – Diss. for the degree of Doctor of Technical Sciences, Moscow, 2020. - 299 p.
- [20] Yurov V.M., Goncharenko V.I., Oleshko V.S. Anisotropy of surface energy and thickness of the surface layer of magnetic nanostructures // *Nano- and microsystem technology.* - 2021. - V. 23. - No. 2. - P. 59-62.
- [21] Yurov V.M. Anisotropy of the surface energy of silicon // *Bulletin of KazNU im. al Farabi.* - 2021. - No. 1 (76). - P. 51-58.
- [22] Yurov V.M., Guchenko S.A., Laurinas V.Ch. Surface layer thickness, surface energy, and atomic volume of an element. // *Physicochemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials.* - 2018. - Issue. 10. - P. 691-699.
- [23] Solntsev Yu.P. (ed.) *Metals. Directory.* - SPb.: Rubin, 2000. - 614 p..
- [24] Volkov A.I., Zharskiy I.M. *Great chemical reference book.* - Minsk: Modern School, 2005. - 608 p.
- [25] Kikoin I.K. (ed.) *Tables of physical quantities.* - M.: Atomizdat, 1976. - 1008 p.
- [26] Arutyunov K.Yu. Quantum size effects in metallic nanostructures // *DAN VSH RAS.* - 2015. - No. 3 (28). - S. 7-16. - 2015. - No. 3 (28). - P. 7-16.
- [27] Oura K., Lifshits V.G., Saranin A.A., Zotov A.V., Katayama M. *Introduction to surface physics.* - Moscow: Nauka, 2006. - 490 p.
- [28] Uvarov N.F., Boldyrev V.V. Size effects in the chemistry of heterogeneous systems // *Uspekhi khimii.* - 2001. - V. 70 (4). - P. 307-329.
- [29] Gusev A.I. *Nanomaterials, nanostructures, nanotechnology.* - M.: Fiz., 2005. - 412 p.
- [30] Andrievsky R.A., Ragulya A.V. *Nanostructured materials.* - M.: Publishing Center "Academy", 2005. - 192 p..
- [31] Suzdalev I.P. *Nanotechnology: physical chemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials.* - M.: KomKniga, 2006. - 592 p.
- [32] Li B.-Y., Peng K., Hu A.-P., Zhou L.-P., Zhu J.-J., Li D.-Y. Structure and properties of FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x high-entropy alloy // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* – 2013. - V. 23. –P.735-741.
- [33] Yurov V.M., Kaykenov D.A. Surface and surface energy of metal glasses // *Sciences of Europe.* – 2020. - No. 51. - Vol. 1. – P. 71-74.
- [34] Abrosimova G.E. Evolution of the structure of metallic glasses under external influences. - Dissertation of the doctor fiz.-mat. Sciences, Chernogolovka, 2012. - 296 p.
- [35] Cheng Y.Q., Ma E. Atomic-level structure and structure–property relationship in metallic glasses // *Progress in Materials Science.* – 2011. - Vol. 56. – P. 379–473.
- [36] Boltynyuk E.V. Mechanical behavior of amorphous alloys with a structure modified by severe plastic deformation. - Dissertation of the candidate fiz.-floor-mat. Sciences, St. Petersburg, 2018. - 133 p.

- [37] Kudrya A.V. The role of different-scale structures in ensuring the plasticity and toughness of structurally inhomogeneous steels // Metallurgy and heat treatment of metals. - 2005. - No. 5. - P. 18-23.
[38] Obreimoff J.W. The splitting reight of mica // Proc. Roy. - 1930. - V. 127. - P. 290-293.
[39] Gilman J. Direct Measurements of the surface energies of crystals // J. Appl. Phys. – 1960. - Vol. 31. - № 2. - P. 2208-2216.
[40] Yurov V.M., Makhanov K.M. Estimation of the melting temperature of nanostructures of solids // Nano- and microsystem technology. - 2020. - T. 22. - No. 7. - P. 347-351.

¹В.М. Юров*, ¹К.М. Маханов, ²А.К. Салькеева, ²А.С. Кусенова
¹Е.А. Букетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан
²Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан
*e-mail: exciton@list.ru

ТЕКШЕ ЖОҒАРЫЭНТРОПИЯЛЫ ҚОРЫТПАЛАР МЕН ЖАБЫНДЫЛАРДЫҢ БЕТТІК ЭНЕРГИЯ АНИЗОТРОПИЯСЫ

Андатпа. Біз ұсынған эмпирикалық модель жоғары энтропиялы қорытпа бетінің қалыңдығын және оның беттік энергиясының анизотропиясын есептеуге мүмкіндік береді. Зерттеу үшін фкк құрылымымен кубты эквиатомдық қосылыстар алынды. Беткі қабаттағы бұл құрылымдардың орташа қалыңдығы шамамен 2 нм болатындығы анықталды, бұл 5-6 моноқабатты білдіреді, бұл қорытпа бетін қалпына келтіру немесе релаксациямен расталады. Бұл құрылымдар нанокұрылымды формациялар болып табылады. Көрсетілгендей, бұл қабаттардың бетінің қалыңдығы металды көзілдірік қабаттарының бетінің қалыңдығымен бірдей болады. Олардың қаттылығы шамамен 500-800 ГВ-қа тең, бірақ баспайтын болаттардың қаттылығынан 2-3 есе жоғары - 200-400 ГВ. Біздің ойымызша, жоғары энтропиялы қорытпалар мен металл көзілдіріктердің арасында көп нәрсе тән, дегенмен біріншілері кристалды, ал екіншілері аморфты,

Ұсынылып отырған эмпирикалық модельде беттің максималды энергиясына [111] жазықтықта жететіндігі көрсетілген. Сондай-ақ, әртүрлі беттердің балку температурасы әртүрлі болатындығы және бөлшектердің мөлшері азаюымен гиперболалық заңға сәйкес өзгеретіні көрсетілген.

Негізгі сөздер: жоғары энтропиялы қорытпа, қабат қабатының қалыңдығы, беттің энергиясы, металл шыны.

¹V.M. Yurov*, ¹K.M. Makhanov, ²A.K. Salkeeva, ²A.S. Kusenova
¹E.A. Buketov Karaganda State University, Karaganda, Kazakhstan
²Karaganda technical university, Karaganda, Kazakhstan
*e-mail: exciton@list.ru

SURFACE ENERGY ANISOTROPY OF CUBIC HIGH-ENTROPY ALLOYS AND COATINGS

Abstract. The empirical model proposed by us makes it possible to calculate the thickness of the surface of a high-entropy alloy and the anisotropy of its surface energy. Cubic equiatomic compounds with an fcc structure were taken for the study. It was found that these structures in the surface layer have an average thickness of about 2 nm, which represents 5-6 monolayers, which are confirmed by reconstruction or relaxation of the alloy surface. These structures are nanostructured formations. It turns out that the thickness of the surface of these layers is approximately the same as the thickness of the surface of amorphous metals layers. They also have approximately the same hardness of 500-800 HV, but 2-3 times higher than the hardness of stainless steels - 200-400 HV. From our point of view, there is much in common between high-entropy alloys and amorphous metals, despite the fact that the former are crystalline, and the latter are amorphous,

In the proposed empirical model, it is shown that the maximum surface energy is attained in the [111] plane. It is also shown that the melting temperature of different faces becomes different and, with a decrease in the particle size, it changes according to the hyperbolic law.

Keywords: high-entropy alloy, surface layer thickness, surface energy, amorphous metals.