

Расчет хрупкости высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе данных по релаксации сдвиговой упругости

А. С. Макаров⁺¹⁾, Е. В. Гончарова⁺, Ц. Ч. Цзиао^{*2)}, Н. П. Кобелев[×], В. А. Хоник⁺

⁺ Воронежский государственный педагогический университет, 394043 Воронеж, Россия

^{*} School of Mechanics, Civil Engineering and Architecture, Northwestern Polytechnical University, 710072 Xi'an, China

[×] Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 27 апреля 2021 г.

После переработки 30 апреля 2021 г.

Принята к публикации 30 апреля 2021 г.

Предложен и экспериментально апробирован метод расчета хрупкости высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов на основе данных по релаксации сдвиговой упругости в интервале переохлажденной жидкости.

DOI: 10.31857/S1234567821110070

1. Введение. В большинстве случаев аморфные сплавы получают непрерывным охлаждением расплава со скоростью, которая необходима для предотвращения зарождения и роста кристаллов. Если расплав охлаждать со скоростью, превышающей некоторую критическую R_c , то в точке плавления (температура ликвидуса T_m) кристаллизации не происходит, а расплав переходит в состояние переохлажденной жидкости. При дальнейшем переохлаждении расплава атомная подвижность уменьшается настолько, что материал конфигурационно замораживается при некоторой температуре, которая получила название температура стеклования T_g . Следует отметить, что вязкость η играет ключевую роль для объяснения поведения расплава при стекловании. Рост вязкости жидкости в процессе переохлаждения отражает падение атомной подвижности. Переход вещества из жидкого состояния в стеклообразное обычно связывают с достижением вязкости порядка 10^{12} Па·с [1].

Несмотря на десятилетия исследований, многие аспекты стеклования остаются невыясненными [2]. В частности, известно, что изменение вязкости $\eta(T)$ при температурах, близких к температуре стеклования T_g , является специфическим для каждого материала. Однако, природа возникновения значительного различия температурной вязкости $\eta(T)$ в окрестности температуры стеклования T_g у разных материалов остается невыясненной. Вследствие разнообразия кинетики $\eta(T)$ в окрестности T_g были предложены различные классификации стеклообразую-

щих жидкостей. Одна из первых классификаций была предложена Немиловым еще в середине прошлого века [3], в рамках которой стеклообразующее расплавы классифицировались по энтропии активации вязкого течения вблизи T_g . В настоящее время широко используется классификация Анжела [1, 4, 5]. Согласно этой классификации, стеклообразующие жидкости можно разделить на две категории: “прочные” (“strong”) и “хрупкие” (“fragile”). “Прочными” называют стеклообразующие жидкости, демонстрирующие аррениусовскую температурную зависимость вязкости, тогда как “хрупкими” или “хрупкими” называют стеклообразующие жидкости, у которых фиксируется значительное отклонение температурной зависимости вязкости от аррениусовского поведения. К настоящему времени для описания температурных зависимостей вязкости $\eta(T)$ “хрупких/хрупких” стеклообразующих жидкостей предложен широкий спектр эмпирических соотношений, содержащих по несколько подгоночных параметров [6, 7].

Количественная оценка хрупкости (“хрупкости”) m заключается в определении наклона логарифма вязкости $\log_{10} \eta(T_g/T)$ как функции приведенной обратной температуры T_g/T в окрестности T_g :

$$m = \left(\frac{d \log_{10} \eta}{d(T_g/T)} \right) \Big|_{T=T_g}. \quad (1)$$

Величина хрупкости m составляет 16 для идеально “прочных” стеклообразующих жидкостей и около 200 для экстремально “хрупких” стеклообразователей [8]. К настоящему времени установлено наличие корреляций хрупкости m с различными характе-

¹⁾ e-mail: a.s.makarov.vrn@gmail.com

²⁾ J. C. Qiao.

ристикой металлических стеклообразующих сплавов, а именно: а) выявлена взаимосвязь между m и упругими модулями аморфных сплавов при комнатной температуре [9], б) установлена взаимосвязь между m , стеклообразующей способностью и пластичностью [10], в) найдена корреляция между m и изменением плотности при изотермическом отжиге, намного ниже T_g [11] и др. [12]. Применение указанных корреляций для вычисления хрупкости конкретных составов металлических стеклообразователей сильно затруднено в связи с большим разбросом значений анализируемых эмпирических величин и, как следствие, низкой достоверностью результатов вычислений.

Сравнительно недавно (начало 2010-х гг.) был предложен новый класс металлических стеклообразующих сплавов – высокоэнтропийные объемные аморфные сплавы (ВЭОАС, или HEVMGs – *High entropy bulk metallic glasses*) [13], обладающих значительным потенциалом прикладного использования [14]. Высокоэнтропийными (ВЭС) называют сплавы, которые содержат пять или более металлических элементов в равных или почти равных (содержание каждого элемента должно лежать в интервале от 5 до 35 ат. %) атомных долях [15]. В ходе закалки расплава ВЭС можно получить полностью аморфные образцы ВЭОАС, которые в силу их структурной неупорядоченности проявляют так называемую структурную релаксацию (СР), приводящую к снижению энергии Гиббса.

В литературе отсутствует общепринятая точка зрения о природе термоактивируемых релаксационных процессов в аморфных сплавах, но все большее распространение получает идея о том, что нерелаксированный (мгновенный) модуль сдвига является важнейшим физическим параметром, характеризующим элементарные структурные перестройки в некристаллических веществах при термической обработке [16]. Элементарные акты структурных перестроек происходят на пикосекундном временном масштабе и мгновенные упругие свойства окружающей среды должны поэтому контролировать величину потенциальных барьеров для этих перестроек. Немилов в середине 1960-х гг. предположил, что свободная энергия активации F атомных перестроек и мгновенный модуль сдвига G связаны простым соотношением $F = GV$, где V – характеристический объем перестройки [17]. Экспериментальная проверка этого соотношения подтвердила его справедливость для оксидных, халькогенидных, органических и металлических переохлажденных жидкостей [18–20]. Далее ряд других исследователей предложили

физические модели для интерпретации релаксационных явлений некристаллических веществ, в которых мгновенный модуль сдвига также играл ключевую роль (обзоры [16, 21, 22]). Другим весомым аргументом в пользу того, что величина G является одной из важнейших характеристик некристаллических веществ является успешное описание в рамках межузельной теории (МТ) целого спектра релаксационных явлений в стандартных аморфных сплавах на основе одного или двух компонентов [22, 23]. Интерпретация релаксационных явлений в аморфных сплавах в рамках МТ [24, 25] основана на гипотезе о том, что эти явления реализуются в наномасштабных “дефектных” областях структуры, которые по своим свойствам аналогичны свойствам межузельных атомов в их наиболее устойчивой гантельной форме, характерной для кристаллов. Главная специфика этих “дефектов” некристаллической структуры состоит в их высокой чувствительности к действию внешнего механического напряжения, что вызывает снижение локального модуля сдвига. Соответственно, изменения концентрации “дефектов” (кавычки далее опущены) отражаются в изменении макроскопической сдвиговой упругости [22, 23, 26].

2. Постановка задачи. Исходя из вышеизложенного, можно ожидать, что хрупкость ВЭОАС m также будет в значительной степени определяться кинетикой мгновенного модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости $G_{sql}(T)$.

В рамках МТ величина $G_{sql}(T)$ будет определяться соотношением

$$G_{sql}(T) = \mu_{sql}(T) \exp(-\alpha\beta c(T)), \quad (2)$$

где $\mu_{sql}(T)$ – температурная зависимость модуля сдвига кристаллического аналога (ВЭС), безразмерный параметр α является характеристикой поля деформации межузельного дефекта, β – безразмерная сдвиговая восприимчивость, $c(T)$ – температурная зависимость концентрации дефектов типа межузельных гантелей [22].

Согласно [27] скорость изменения равновесной концентрации дефектов c определяет хрупкость по Гранато γ в виде

$$\gamma = \beta T_g \left. \frac{dc}{dT} \right|_{T=T_g}. \quad (3)$$

Хрупкость Гранато γ связана с хрупкостью m (уравнение (1)) простым соотношением $m = 17(\gamma + 1)[27]$. Температурная зависимость вязкости $\eta(T)$

стеклообразующего расплава связана с мгновенным модулем сдвига ВЭОАС $G(T)$ соотношением

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{G(T)V_c}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где η_0 – теоретический температурный предел вязкости, принятый равным 10^{-4} Па·с [18], V_c – характеристический объем элементарных атомных перестроек, k_B – постоянная Больцмана [19, 27]. Для применения уравнения (4) к процессу стеклования расплава ВЭС необходимо принять $\eta = 10^{12}$ Па·с, а вместо $G(T)$ использовать данные в интервале стеклования $G_{sql}(T)$. Тогда с помощью соотношений (2)–(4) можно получить уравнение для расчета хрупкости ВЭОАС m в виде

$$m = \left(1 - T_g \frac{d \ln G_{sql}}{dT}\right) \log_{10} \frac{\eta_g}{\eta_0}. \quad (5)$$

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы показать, что хрупкость ВЭОАС может быть рассчитана на основе данных релаксации сдвиговой упругости, фиксируемых в интервале переохлажденной жидкости.

3. Методика эксперимента.

Исследования были реализованы на ВЭОАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{V}_{16.7}$ и $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (ат. %, далее именуемые TiZrHfCuNiV и ZrHfTiAlCoNiCu), которые обладают высокой стеклообразующей способностью (критический диаметр для TiZrHfCuNiV и ZrHfTiAlCoNiCu составляет 15 и 18 мм, соответственно [28–30]). Аморфность образцов ВЭОАС контролировалась рентгеновской дифракцией.

Сдвиговая вязкость $\eta(T)$ определялась на основе прямых измерений ползучести в условиях изохронного нагрева при скорости 3 К/мин в вакууме с остаточным давлением $\approx 10^{-2}$ Па. Точность поддержания заданной температуры составляла 0.2 К, частота оцифровки данных 0.1 Гц. Для компенсации паразитного теплового расширения элементов измерительной установки каждая зависимость $\eta(T)$ была получена в результате двух измерений ползучести: 1) на высоком напряжении $\sigma_h \approx 110$ –120 МПа; 2) на низком напряжении $\sigma_l \approx 10$ –20 МПа. В силу того, что пластическое течение при напряжениях менее 200 МПа является ньютоновским, то сдвиговая вязкость вычислялась путем численного дифференцирования как $\eta = \sigma_{\text{eff}}/3\dot{\epsilon}_{\text{eff}}$, где $\sigma_{\text{eff}} = \sigma_h - \sigma_l$ – эффективное напряжение, $\dot{\epsilon}_{\text{eff}} = \dot{\epsilon}_h - \dot{\epsilon}_l$ – эффективная скорость деформации ($\dot{\epsilon}_h, \dot{\epsilon}_l$ – скорости деформации соответствующие напряжениям σ_h и σ_l). Также при расчете сдвиговой вязкости учитывалось изменение

площади сечения образца при помощи соотношения $S(T) = (t_0 w_0 l_0)/(l_0 + \Delta l(T))$, где $t_0 \approx 30$ мкм, $w_0 \approx 0.5$ мм и $l_0 \approx 20$ мм – начальная толщина, ширина и длина образца, соответственно, $\Delta l(T)$ – продольное удлинение образца, абсолютная погрешность определения которого составляла 10^{-2} мкм.

Для измерения температурной зависимости мгновенного модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости $G_{sql}(T)$ использовался автоматизированный аппаратно-программный комплекс, основанный на методе электромагнитно-акустического преобразования (ЭМАП)[31]. Экспериментальный комплекс ЭМАП позволяет проводить *in situ* измерения резонансной частоты сдвиговых колебаний ($f \approx 500$ –600 кГц) с относительной погрешностью 10 ppm при 310 К. С ростом температуры погрешность измерений резонансной частоты f возрастает вследствие увеличения внутреннего трения материала, достигая 100 ppm при 740 К. Измерения f были выполнены при скорости нагрева 3 К/мин на образцах размером $5 \times 5 \times 2$ мм³ при давлении около 10^{-2} Па. Температурная зависимость абсолютного значения модуля сдвига рассчитывалась по формуле $G(T) = G_{rt} f^2(T)/f_{rt}^2$, где G_{rt} – модуль сдвига при 310 К, $f(T)$ и f_{rt} – текущая и начальная (при $T = 310$ К) резонансные частоты. Абсолютная погрешность определения температуры составляла 0.2 К.

4. Результаты и обсуждение. На рисунке 1 приведены экспериментальные данные логарифма сдвиговой вязкости в зависимости от приведенной обратной температуры T_g/T для ВЭОАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{V}_{16.7}$ (а) и $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (б). Температура, при которой величина сдвиговой вязкости достигает значения 10^{12} Па·с, соответствует температуре стеклования T_g , используемой для расчетов хрупкости при помощи соотношения (1). Эти температуры составляют 664 и 689 К для ВЭОАС TiZrHfCuNiV и ZrHfTiAlCoNiCu , соответственно. Следует отметить, что величины калориметрических температур стеклования T_g для ВЭОАС TiZrHfCuNiV и ZrHfTiAlCoNiCu , определенных из термограмм дифференциальной сканирующей калориметрии, составляют 667 и 695 К, соответственно [32]. Из рисунка 1 следует, что в результате нагрева от комнатной температуры до T_g сдвиговая вязкость снижается ≈ 4 порядка, от 10^{16} Па·с до 10^{12} Па·с.

Показанные на рис. 1 экспериментальные данные были использованы для определения хрупкости m по формуле (1). Расчеты дают величины $m = 29.3 \pm 0.7$ и $m = 28.2 \pm 0.8$ для ВЭОАС TiZrHfCuNiV и ZrHfTiAlCoNiCu соответствен-

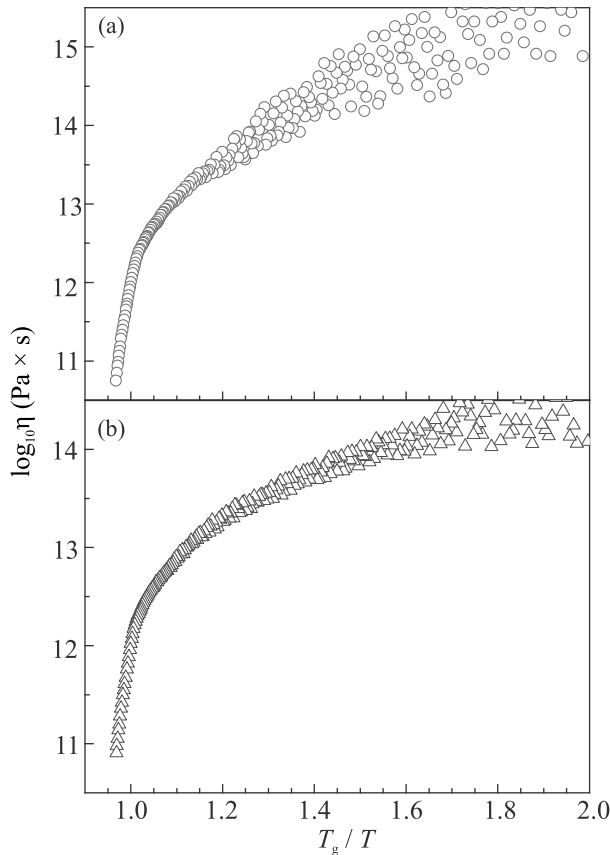


Рис. 1. (Цветной онлайн) Экспериментальные данные логарифма сдвиговой вязкости $\log_{10} \eta(T)$ как функции приведенной обратной температуры T_g/T для ВЭОАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Ve}_{16.7}$ (a) и $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (b)

но. Фрагильность ВЭОАС TiZrHfCuNiVe хорошо согласуется с результатами независимых экспериментальных исследований вязкости [33], в ходе анализа которых получена величина фрагильности 28.7. Литературные данные фрагильности ВЭОАС ZrHfTiAlCoNiCu нам неизвестны.

На рисунке 2 представлены результаты измерения температурной зависимости модуля сдвига исследуемых ВЭОАС TiZrHfCuNiVe и ZrHfTiAlCoNiCu . Видно, что модуль сдвига G демонстрирует монотонное снижение вплоть до ≈ 500 К, после чего наблюдается дополнительный рост модуля сдвига G , имеющий место вплоть до температур, близких к calorimetric temperature стеклования T_g (показаны стрелками на рис. 2). Этот рост обусловлен процессами интенсивной СР ВЭОАС. Вблизи и выше calorimetric temperature стеклования T_g наблюдается значительное увеличение наклона зависимости $G(T)$, вызванное переходом исследуемого ВЭОАС в состояние пе-

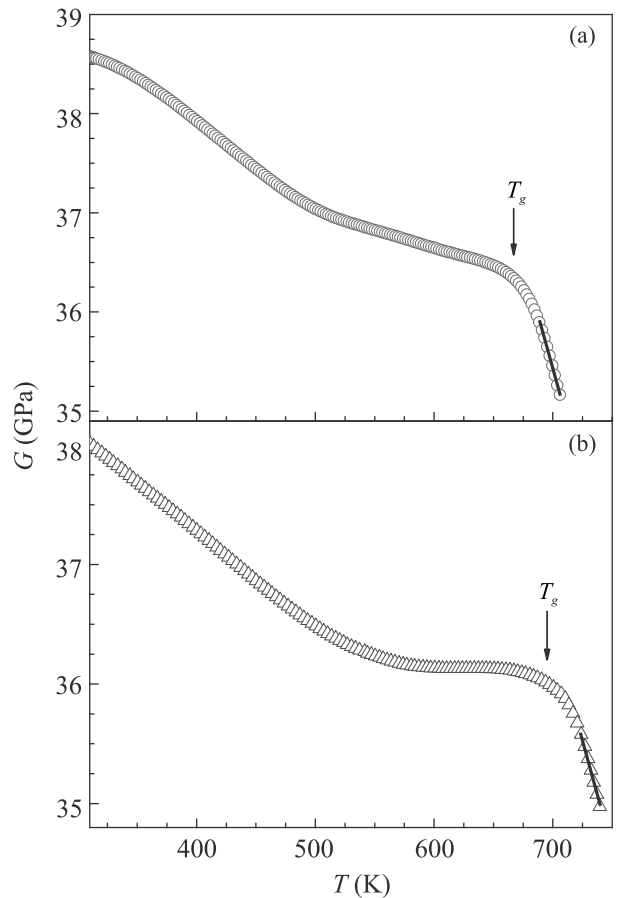


Рис. 2. (Цветной онлайн) Экспериментальные данные температурных зависимостей модуля сдвига ВЭОАС $\text{Ti}_{16.7}\text{Zr}_{16.7}\text{Hf}_{16.7}\text{Cu}_{16.7}\text{Ni}_{16.7}\text{Ve}_{16.7}$ (a) и $\text{Zr}_{35}\text{Hf}_{17.5}\text{Ti}_{5.5}\text{Al}_{12.5}\text{Co}_{7.5}\text{Ni}_{12}\text{Cu}_{10}$ (b). Стрелками показаны calorimetric температуры стеклования T_g при скорости нагрева 3 К/мин [32]. Сплошными линиями показаны температурные интервалы, в которых зависимости $G(T)$ в состоянии переохлажденной жидкости являются линейными

реохлажденной жидкости (интервал температур между температурой стеклования T_g и температурой кристаллизации T_c). Сплошными линиями показаны температурные интервалы, в которых зависимости $G(T)$ в состоянии переохлажденной жидкости являются линейными.

Согласно МТ релаксационная кинетика изменения модуля сдвига ВЭОАС определяется процессами рекомбинации и/или генерации дефектов типа межузельных гантелей. В свою очередь, скорость изменения концентрации дефектов в состоянии переохлажденной жидкости определяет фрагильность стеклообразующего расплава. Для расчетов фрагильности m исследуемых ВЭОАС TiZrHfCuNiVe и ZrHfTiAlCoNiCu по формуле (5) были использована-

ны данные релаксации сдвиговой упругости в состоянии переохлажденной жидкости, представленные на рис. 2. Величина $d \ln G_{scl} / dT$ определялась в температурном диапазоне, который на рис. 2 показан сплошными линиями. Значения теоретического температурного предела вязкости η_0 рассчитывались с помощью соотношения $\eta_0 = N_A h / V_\mu$, где N_A – число Авогадро, h – постоянная Планка и V_μ – молярный объем [18]. Для исследуемых ВЭОАС TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu значения η_0 составили $4.3 \cdot 10^{-5}$ и $3.2 \cdot 10^{-5}$ Па · с соответственно.

В результате расчетов фрагильности m по формуле (5) получены величины $m = 30.0 \pm 0.5$ и $m = 29.3 \pm 0.5$ для ВЭОАС TiZrHfCuNiBe и ZrHfTiAlCoNiCu соответственно. Полученные с помощью соотношения (5) значения фрагильности хорошо согласуются с величинами m , определенными из наклона логарифма сдвиговой вязкости $\log_{10} \eta(T_g/T)$ как функции приведенной обратной температуры T_g/T в окрестности T_g (1). При этом следует отметить, что в литературе встречается большой разброс значений фрагильности m для одних и тех же составов металлических стеклообразователей [34, 35]. Причин различия значений фрагильности m несколько: а) трудности с получением надежных экспериментальных данных сдвиговой вязкости в интересующем диапазоне температур, б) использование различных способов определения фрагильности m . Предложенный способ определения фрагильности ВЭОАС на основе данных по релаксации сдвиговой упругости в интервале переохлажденной жидкости (уравнение (5)) демонстрирует хорошую согласованность с другими методами [33].

5. Заключение. В результате исследований зависимости сдвиговой вязкости от температуры получены значения фрагильности высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов. Проведены экспериментальные исследования релаксации сдвиговой упругости высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов в интервале переохлажденной жидкости. Высказано предположение о том, что фрагильность высокоэнтропийных объемных аморфных сплавов связана с релаксацией мгновенного модуля сдвига в интервале переохлажденной жидкости и может быть рассчитана на основе межузельной теории.

В работе показано, что фрагильность, рассчитанная с использованием данных релаксации модуля сдвига, хорошо согласуется с прямым определением фрагильности по данным сдвиговой вязкости при стекловании. Этот факт подтверждает гипотезу межузельной теории о том, что мгновенный мо-

дуль сдвига является важнейшим термодинамическим параметром, характеризующим элементарные структурные перестройки в аморфных сплавах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (проект МК-1101.2020.2).

1. L. M. Martinez and C. A. Angell, *Nature* **410**, 663 (2001).
2. G. McKenna, *Nat. Phys.* **4**, 673 (2008).
3. С. В. Немилов, *ЖПХ* **37**, 293 (1964).
4. C. A. Angell, *J. Phys. Chem. Solids* **49**, 863 (1988).
5. C. A. Angell, *Science* **267**, 1924 (1995).
6. C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin, *J. Appl. Phys.* **88**, 3113 (2000).
7. Д. С. Сандитов, М. И. Ожован, *УФН* **189**, 113 (2019).
8. R. Bohmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek, *J. Chem. Phys.* **99**, 4201 (1993).
9. V. N. Novikov and A. P. Sokolov, *Nature* **431**, 961 (2004).
10. E. S. Park, J. H. Na, and D. H. Kim, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 031907 (2007).
11. R. J. Xue, L. Z. Zhao, M. X. Pan, B. Zhang, and W. H. Wang, *J. Non-Cryst. Solids* **425**, 153 (2015).
12. D. L. Sidebottom, *J. Non-Cryst. Solids* **524**, 119641 (2015).
13. M. H. Tsai and J. W. Yeh, *Mater. Res. Lett.* **4**, 515 (2014).
14. Y. Chen, Z. W. Dai, and J. Z. Jiang, *J. Alloys Compd.* **866**, 158852 (2021).
15. J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau, and S. Y. Chang, *Adv. Eng. Mater.* **6**, 299 (2004).
16. J. C. Dyre, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 953 (2006).
17. С. В. Немилов, *ЖФХ* **42**, 391 (1968).
18. S. V. Nemilov, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 2715 (2006).
19. J. C. Dyre, N. B. Olsen, and T. Christensen, *Phys. Rev. B* **53**, 2171 (1996).
20. V. A. Khonik, Yu. P. Mitrofanov, S. A. Lyakhov, A. N. Vasiliev, S. V. Khonik, and D. A. Khoviv, *Phys. Rev. B* **79**, 132204 (2009).
21. W. W. Wang, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 487656 (2012).
22. V. A. Khonik and N. P. Kobelev, *Metals* **9**, 605 (2019).
23. V. A. Khonik, *J. Alloys Compd.* **853**, 157067 (2021).
24. A. V. Granato, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 974 (1992).
25. A. V. Granato, *Eur. J. Phys.* **87**, 18 (2014).
26. N. P. Kobelev and V. A. Khonik, *J. Non-Cryst. Solids* **427**, 184 (2015).
27. A. V. Granato, *J. Non-Cryst. Solids* **352**, 4821 (2006).

28. H. Y. Ding, Y. Shao, P. Gong, J. F. Li, and K. F. Yao, *Mater. Lett.* **125**, 151 (2014).
29. T. Wada, J. Jiang, K. Yubuta, H. Kato, and A. Takeuchi, *Materialia* **7**, 100372 (2019).
30. L. T. Zhang, Y. J. Duan, T. Wada, H. Kato, J. M. Pelletier, D. Crespo, E. Pineda, and J. C. Qiao, *J. Mater. Sci. Technol.* **83**, 248 (2021).
31. А. Н. Васильев, Ю. П. Гайдуков, *УФН* **141**, 431 (1983).
32. А. С. Макаров, Е. В. Гончарова, Г. В. Афонин, Ц. Ч. Цзиао, Н. П. Кобелев, В. А. Хоник, *Письма в ЖЭТФ* **111**, 691 (2020).
33. M. Yang, X. J. Liu, Y. Wu, H. Wang, X. Z. Wang, and Z. P. Lu, *Mater. Res. Lett.* **6**, 495 (2018).
34. P. Si, X. Bian, J. Zhang, H. Li, M. Sun, and Y. Zhao, *J. Phys. Condens. Matter* **15**, 5409 (2003).
35. L. Hu, X. Bian, W. Wang, J. Zhang, W. H. Wang, and Y. Jia, *Acta Mater.* **52** 4773 (2004).