

Наноразмерные эффекты при мартенситных превращениях в сплавах с памятью формы

© Г.А. Малыгин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: malygin.ga@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 декабря 2007 г.)

В рамках теории размытых мартенситных переходов теоретически рассмотрено влияние размера зерен в нано- и микро-диапазонах, а также поперечных размеров пленок аналогичного масштаба на параметры мартенситных переходов в сплавах с эффектом памяти формы. При количественном анализе размерных эффектов учтен не только термодинамический аспект мартенситного превращения, но и его кинетический аспект, особо чувствительный к структурным и размерным факторам. В результате такого комплексного подхода получают объяснение три фундаментальных факта, связанные с влиянием уменьшения размеров зерен или поперечных размеров пленок на параметры мартенситных переходов в сплавах с эффектом памяти формы: снижение критической (характеристической) температуры перехода, рост размытия перехода по температуре и наличие критических величин зерен или толщин пленок, меньше которых мартенситное превращение в сплаве блокируется.

Работа выполнена в рамках проекта, поддержанного грантом РФФИ № 07-08-07722-а.

PACS: 62.20.-x, 62.20.Fe, 81.30.Kf

1. Введение

Под размерными эффектами при мартенситных и других фазовых превращениях первого рода понимают широкий круг явлений, связанных с влиянием объема материала или размеров образцов, а также структурных составляющих материала (частиц выделений, зерен в поликристаллах) на параметры фазового превращения. Повышенное внимание в последнее десятилетие уделяется микро- и наноразмерным эффектам, поскольку они особенно сильно влияют на параметры фазового перехода и свойства материала (электрические [1,2], магнитные [3,4], механические [5–11]), что имеет большое значение в свете нано- и микроминиатюризации различных технических систем и устройств.

Эксперименты показывают, что независимо от вида фазового перехода уменьшение объема [12], одного из размеров [3,8–10] материала или величины зерен и фаз в нем [2,5–7,11,13] вызывает снижение критической температуры перехода и рост интервала температур, в течение которого он протекает (размытие перехода). Кроме того, существуют пределы размеров зерен и толщин пленок 10–100 nm, ниже которых превращение в материале не происходит [2,3,9,14,15]. В настоящее время отсутствует теоретическая модель, в рамках которой все эти три фундаментальных факта получили бы последовательное и непротиворечивое объяснение. Что касается мартенситных превращений в сплавах с эффектом памяти формы, то сейчас имеются лишь частные модели, основанные на термодинамических аргументах [12,16–19] и позволяющие объяснить то или иное из отмеченных выше фундаментальных наблюдений по отдельности.

Сложившаяся ситуация объясняется тем, что в настоящее время отсутствует теория фазовых переходов

первого рода в ее термодинамическом и кинетическом аспектах, позволяющая не только описать равновесие фаз, но и учесть влияние на это равновесие структурных факторов, таких, например, как наличие в материале частиц выделений и дислокаций. К ним относятся также и рассматриваемые в настоящей работе размерные факторы. Попытка разработать теорию фазовых переходов первого рода, чувствительную к структурным, размерным и кинетическим (кинематическим [20]) факторам, предпринята в [21,22]. Она базируется на феноменологических термодинамических аргументах, касающихся равновесия фаз, и кинетических уравнениях, описывающих синергетику формирования фаз в зависимости от тех или иных структурных факторов.

В разделе 2 настоящей работы приведены вытекающие из этой теории (теории размытых мартенситных переходов (РМП) [21,23]) соотношения, описывающие влияние на параметры мартенситного перехода толщин образцов D и размеров зерен d в материале. В разделе 3 полученные соотношения проиллюстрированы экспериментальными данными на примере сплавов с эффектом памяти формы.

2. Размерные эффекты

Согласно теории РМП [21,23], равновесие между низкотемпературной (мартенсит) и высокотемпературной (аустенит) фазами определяется выражениями

$$\phi_M(T) = \left[1 + \exp\left(\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad \phi_A(T) = \left[1 + \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \right]^{-1}, \quad (1)$$

где ϕ_M и ϕ_A — относительные объемы соответствующих фаз, $\phi_M + \phi_A = 1$, T — температура, k — постоянная

Больцмана, $\Delta U = \omega \Delta u$ — изменение энергии сплава при структурном превращении, ω — объем зародыша новой фазы, Δu — изменение энергии единицы объема сплава при мартенситном переходе,

$$\Delta u = q \frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \xi \sigma, \quad (2)$$

q — теплота превращения, T_{c0} — характеристическая температура превращения в отсутствие размерных ограничений на него, ξ — деформация решетки в результате ее структурной перестройки, σ — механическое напряжение. При $\Delta u = 0$ из соотношения (2) следует уравнение Клазиуса–Клапейрона. При этом, согласно (1), $\phi_M = \phi_A = 1/2$.

Фигурирующие в (1) размеры зародышей новой фазы объемом $\omega \approx 10^2 - 10^4 \text{ nm}^3$, согласно [21,23], коррелируют с радиусом взаимодействия атомов при образовании докритических зародышей с незавершенной мартенситной структурой. С этими зародышами связано возникновение предпереходных явлений, предшествующих фазовому переходу первого рода [24,25]. В случае мартенситных переходов гомогенное возникновение зародышей приводит к образованию на поверхности сплава пространственно модулированных деформационных рельефов „твидового“ характера [26] или характера „апельсиновой корки“ [27] с периодом модуляции 5–15 nm.

Собственно мартенситное превращение развивается при более низкой температуре, оно имеет гетерогенный характер и, как можно предполагать, связано с консолидацией указанных зародышей до размеров выше критических. В результате в сплаве возникает пространственно упорядоченная система мартенситных пластинок (plates) различной морфологии, толщина и расстояние между которыми зависят от структурных и размерных факторов. Как показывают эксперименты, в ходе превращения толщина пластинок увеличивается в результате консервативного перемещения ступенек атомных размеров высотой h (дислокаций превращения) вдоль межфазных границ аустенит–мартенсит [20,28]. С движением ступенек связан кинетический, микроскопический аспект мартенситного перехода [21,22].

2.1. Фазовое равновесие. Рассмотрим вначале, как размер зерен d и толщина тонких пленок D влияют на фазовое равновесие системы аустенит–мартенсит. Очевидно, что их влияние становится заметным тогда, когда один из размеров зародышей мартенситной фазы ω в (1) оказывается сопоставимым с размерами зерен в поликристаллическом сплаве или толщиной монокристаллической пленки. В отсутствие размерных ограничений зародыши имеют дискообразную форму и объем $\omega_0 = \pi a l^2 / 4$, где l — диаметр, $a \ll l$ — толщина зародышей. В тонких пленках и нано- или микрокристаллических сплавах для эффективного объема зародышей $\bar{\omega}$ имеем соотношение $\bar{\omega}^{-1} = \omega_0^{-1} + \omega_d^{-1} + \omega_D^{-1}$, где $\omega_d = \pi a d^2 / 4$, $\omega_D = \pi a l D / 4$. В результате получаем

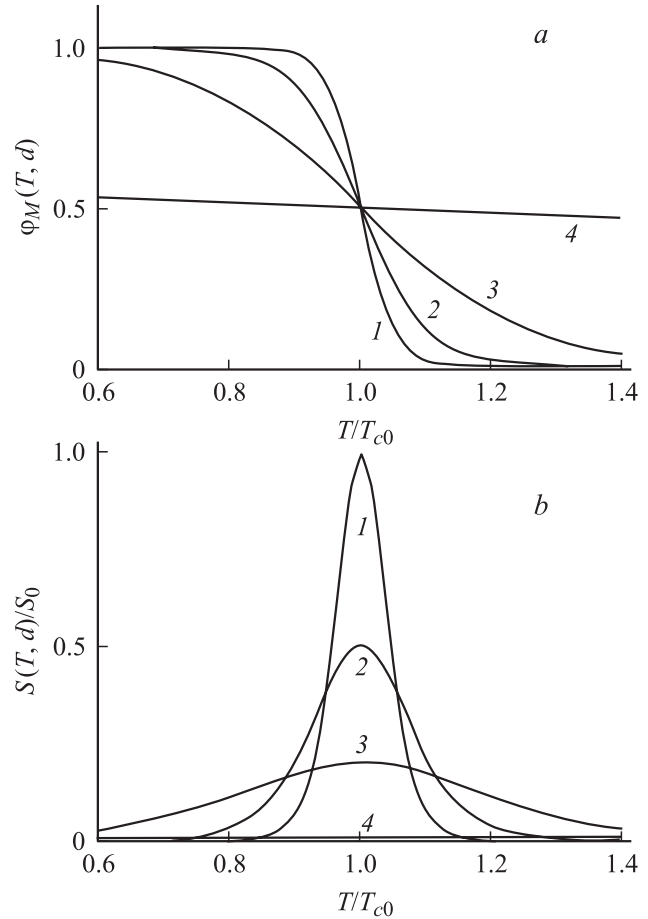


Рис. 1. Влияние размеров зерен d на фазовое равновесие и вид температурных зависимостей объемной доли мартенсита ϕ_M (a) и производной $S = |d\phi_M/dT|$ (b) согласно выражению (4), d/l : 1 — 10, 2 — 1, 3 — 0.5, 4 — 0.1.

следующую зависимость $\bar{\omega}$ от d и D :

$$\bar{\omega}(d, D) = \omega_0 \left(1 + \frac{l^2}{d^2} + \frac{l}{D} \right)^{-1}. \quad (3)$$

Подстановка (3) в (1) и (2) дает зависимость объемной доли мартенсита от d и D

$$\phi_M(T, d, D) = \left[1 + \exp \left(\frac{\bar{\omega}(d, D)}{kT} \left(q \frac{T - T_{c0}}{T_{c0}} - \xi \sigma \right) \right) \right]^{-1}. \quad (4)$$

На рис. 1, a приведены полученные согласно выражениям (3) и (4) зависимости ϕ_M от безразмерной температуры T/T_{c0} при нескольких значениях приведенной величины зерна d/l , $\omega_0 q / kT_{c0} = 40$, $\sigma = 0$ и $d/D \ll 1$. Видно, что по мере измельчения зерен интервал температур превращения (размытие перехода) ΔT_M [21] возрастает:

$$\Delta T_M(d, D) = \Delta T_{M0} \left(1 + \frac{l^2}{d^2} + \frac{l}{D} \right), \quad (5)$$

где $\Delta T_{M0} = (4kT_{c0}/\omega_0 q) T_{c0}$ — размытие перехода в отсутствие размерных ограничений, когда $d \gg l$, $D \gg l$.

Рост размытия становится особенно очевидным при обращении к рис. 1, *b*, на котором приведены производные от ϕ_M по температуре при указанных на рис. 1, *a* относительных размерах зерен d/l .

$$S = \left| \frac{d\phi_M}{dT} \right| = \frac{\bar{\omega}q}{kT^2} \phi_M(1 - \phi_M). \quad (6a)$$

При $T = T_{c0}$, $\phi_M = 1/2$ производные достигают максимальных по абсолютной величине значений

$$S_{\max}(d, D) = S_0 \left(1 + \frac{l^2}{d^2} + \frac{l}{D} \right)^{-1}, \quad (6b)$$

где $S_0 = (\omega_0 q / 4kT_{c0}) / T_{c0} \approx \Delta T_{M0}^{-1}$ — величина производной в отсутствие размерных ограничений. При $d/l \ll 1$ и $D/l \ll 1$ размытие становится настолько большим, что фазовый переход практически не происходит (рис. 1, кривые 4).

Таким образом, можно заключить, что при мартенситных переходах влияние размерного фактора на фазовое равновесие и свойства материала становится существенным, когда размеры зерен в поликристалле или толщины пленок оказываются сравнимыми с размерами зародышей новой фазы.

2.2. Кинетика перехода. Под кинетикой перехода при мартенситных превращениях понимается формирование гетерогенной (доменной) структуры в материале с учетом влияния на ее параметры и температуру перехода структурных и размерных факторов. В [21,22] приведено кинетическое уравнение для относительной доли мартенсита $\phi_M = \phi$, учитывающее это обстоятельство. Оно имеет вид

$$\tau \frac{\partial \phi}{\partial t} = h\lambda^2 n_0 w(T) + \left(1 + \frac{\lambda}{d} + \frac{\lambda}{D} \right) \phi - \frac{h_a}{h} \phi(1 - \phi) + \lambda_D^2 \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2}, \quad (7)$$

где τ — характерное время перемещения дислокаций превращения (ДП), h — средняя величина связанных с ними ступенек на границе мартенсит–аустенит, n_0 и $w(T)$ — соответственно объемная плотность источников (стоков, $n_0 < 0$) ДП и интенсивность их генерации (или исчезновения) при изменении температуры, λ — длина пробега ДП, h_a — характерное расстояние аннигиляции ступенек разного знака, λ_D — расстояние диффузии ступенек в направлении, нормальном границе мартенсит–аустенит. Из структуры второго члена в правой части уравнения (7) видно, что размеры зерен и толщины пленок могут ограничивать длину пробега ДП.

Как показывает анализ [21,22], уравнение (7) описывает формирование пластинчатой структуры мартенсита. Влияние размерных факторов на параметры этой структуры (толщину пластинок, расстояние между ними) требует отдельного рассмотрения. В настоящей работе проанализируем только влияние указанных факторов на

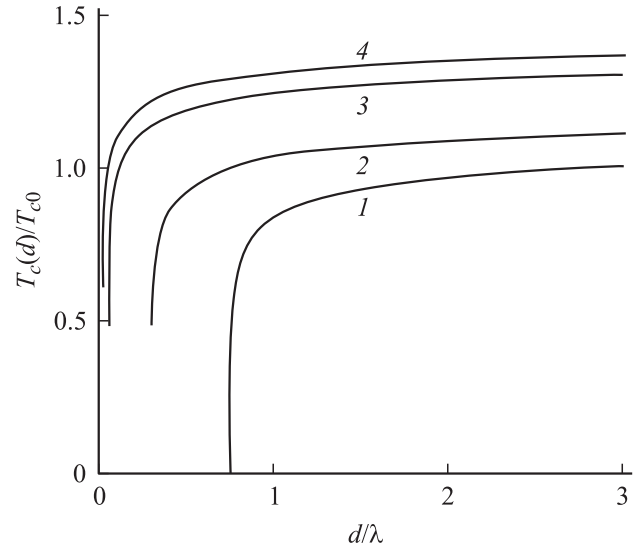


Рис. 2. Зависимости критической температуры мартенситного перехода от размеров зерен согласно соотношению (9) при различных значениях параметра k_0 : 1 — 1, 2 — 2, 3 — 10, 4 — 20.

размытие перехода ΔT_M и критическую (характеристическую) температуру перехода T_c . Согласно [22], критическая температура определяется следующим соотношением между коэффициентами уравнения (7):

$$3h\lambda^2 n_0 w(T_c) + 1 + \frac{3}{2} \left(1 + \frac{\lambda}{d} + \frac{\lambda}{D} - \frac{1}{3} \frac{h_a}{h} \right) = 0, \quad (8a)$$

где

$$w(T_c) = \left[1 + \exp \left(\frac{q\bar{\omega}(d, D)}{kT_c} \frac{T_c - T_{c0}}{T_{c0}} \right) \right]^{-1}. \quad (8b)$$

В результате, предполагая, что $n_0 < 0$, получаем, решая уравнения (8), зависимость температуры T_c от d и D следующего вида:

$$T_c(d, D) = T_{c0} \left[1 - \frac{kT_{c0}}{q\bar{\omega}(d, D)} \times \ln \left(\frac{2k_0}{(1 - k_a/3) + \lambda/d + \lambda/D} - 1 \right) \right]^{-1} \approx T_{c0} \left[1 + \frac{kT_{c0}}{q\bar{\omega}(d, D)} \ln \left(\frac{2k_0}{(1 - k_a/3) + \lambda/d + \lambda/D} - 1 \right) \right], \quad (9)$$

где $k_0 = h\lambda^2 |n_0|$, $k_a = h_a/h$, а объем зародышей $\bar{\omega}(d, D)$ определяется выражением (3). Кривые 1–4 на рис. 2 иллюстрируют в координатах $T_c/T_{c0} - d/\lambda$ зависимости критической температуры от размеров зерен в относительно толстой ($D \gg d$) пленке при $l/\lambda = 0.2$, $\omega_0 q / kT_{c0} = 10$, $k_a = 1$ и нескольких значениях параметра k_0 . Видно, что измельчение зерен вызывает снижение температуры T_c , особенно резкое, когда размеры зерен достигают критической величины

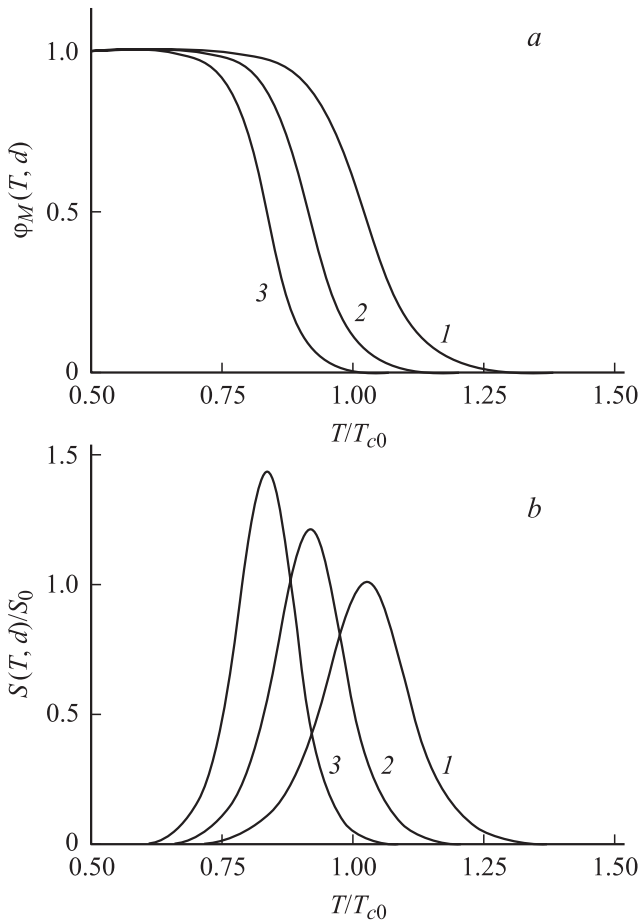


Рис. 3. Влияние размеров зерен d на кинетику мартенситного перехода и вид температурных зависимостей объемной доли мартенсита ϕ_M (а) и производной $S = |d\phi_M/dT|$ (б) при d/l : 1 — 10, 2 — 1, 3 — 0.8.

$d_c = \lambda / (2k_0 - 1 + k_a/3)$, и выражение под знаком логарифма в (9) устремляется к нулю. Критическая температура T_c при этом также стремится к нулю, что означает блокирование фазового превращения вследствие того, что размеры зерен и толщины пленок становятся меньше размера зародышей мартенсита λ .

Кривые 1–3 на рис. 3, а и б демонстрируют температурные зависимости ϕ_M и $d\phi_M/dT$ с учетом зависимости критической температуры T_c от размеров зерен согласно (9) ($k_0 = k_a = 1$, $D \gg d$, $q\omega_0/kT_{c0} = 20$, $l/\lambda = 0.2$). Условие $l \ll \lambda$ означает, что кривые на рис. 3 отражают влияние на критическую температуру размеров зерен только вследствие кинетического фактора. Как видно из сравнения кривых на рис. 1 и 3, уменьшение размеров зерен в результате действия этого фактора оказывает противоположное влияние на размытие перехода и максимальное значение производной $S_{\max} = |d\phi_M/dT|_{\max}$ по сравнению с влиянием измельчения зерен на фазовое равновесие мартенсит–аустенит. Уменьшение размеров зерен при доминировании кинетического фактора приводит к снижению размытия перехода ΔT_M (рис. 4,

кривая 1) и росту S_{\max} (рис. 4, кривая 2). Кривые 1 и 2 на рассматриваемом рисунке рассчитывались по формулам $\Delta T_M(d) = [4kT_c(d)/\omega_0q]T_c(d)$ и $S_{\max}(d) = [\Delta T_M(d)]^{-1}$ с учетом зависимости T_c от d согласно соотношению (9).

3. Обсуждение результатов и сравнение с экспериментом

Таким образом, как показано выше, теория РМП позволяет с учетом термодинамических и кинетических факторов понять три основных факта, связанных с влиянием измельчения зерен или уменьшения размеров образцов на параметры мартенситного перехода, а именно: снижение характеристической температуры перехода, рост размытия перехода по температуре и наличие предельных размеров зерен, ниже которых переход блокируется. Хотя приведенные выше количественные расчеты относились в основном к влиянию размеров зерен на эти параметры, в равной степени они относятся и к образцам в виде тонких пленок и проволок. В связи с этим следует заметить, что в пленках и проволоках с поперечными размерами $\lesssim 1 \mu\text{m}$ наблюдается эффект сильного сужения перехода по температуре [8], что также находит объяснение в рамках теории РМП (рис. 4, кривая 1).

Как следует из приведенного выше анализа, размерные эффекты связаны с двумя характерными длинами l и λ . Первая определяет размер зародышей новой фазы на начальной термодинамической (гомогенной) стадии мартенситного перехода, вторая — характерное расстояние пробега ДП на кинетической (гетерогенной) его стадии, т.е. на стадии формирования мартенситных пластинок и игл. Если предполагать, что кинетическая стадия является результатом консолидации зародышей новой фазы с еще незавершенной мартенситной структурой, то длина l может иметь смысл размера зародышей новой

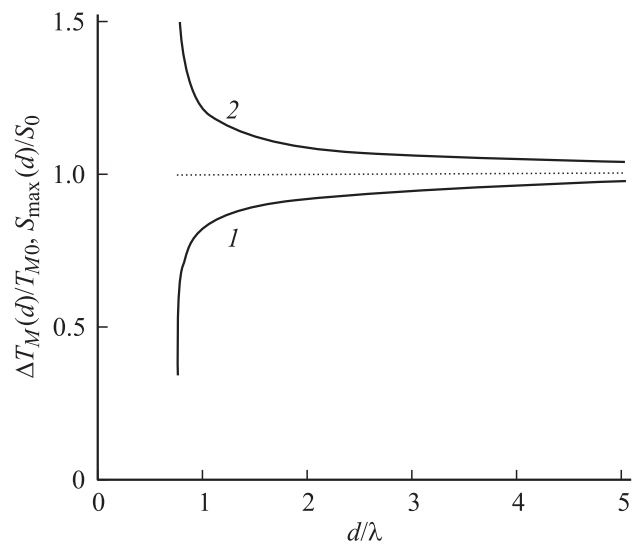


Рис. 4. Зависимость температурного размытия мартенситного перехода ΔT_M (1) и максимального значения производной $S_{\max} = |d\phi_M/dT|_{\max}$ (2) от размеров зерен d .

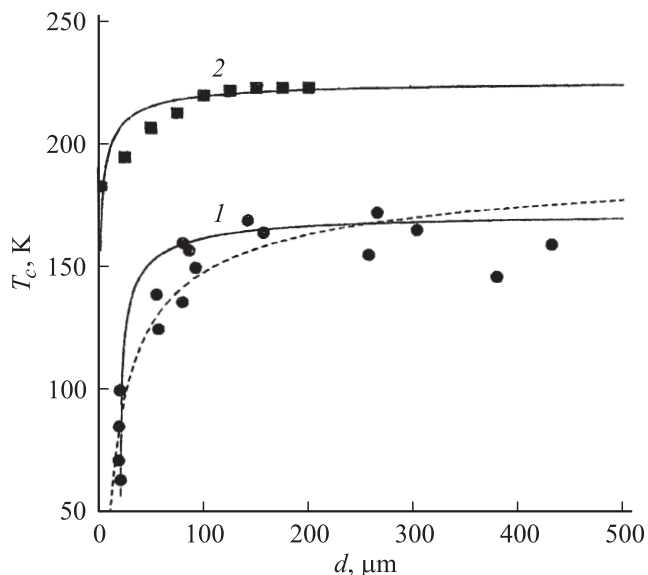


Рис. 5. Влияние размеров зерен аустенита на критическую температуру мартенситных переходов в сплавах Fe–31Ni–0.28C (темные кружки) и Fe–24Ni–0.5C (квадраты) [5]. Кривые 1 и 2 рассчитаны согласно выражению (9). Штриховая линия — $T_c(d) = 200 - 520d^{-1/2}$ (T — в К, d — в μm).

фазы с окончательно сформировавшейся мартенситной структурой. Очевидно, что размеры гетерогенных зародышей должны превосходить размеры гомогенных ($\lambda > l$).

Кроме указанных характерных длин в приведенном в разделе 2 соотношении (9) фигурируют параметры k_0 и k_a , связанные с коэффициентами кинетического уравнения (7). Их величины, как можно предполагать, зависят от структуры материала. В рамках настоящей работы при сравнении теоретических результатов с экспериментом они выступают в качестве подгоночных параметров. Рис. 5 демонстрирует зависимости критической температуры мартенситного перехода от размеров зерен аустенита в двух Fe–Ni сплавах с разным содержанием атомов никеля и углерода [5] (темные кружки — Fe–31Ni–0.28C, квадраты — Fe–24Ni–0.5C). Сплошные кривые 1 и 2 построены согласно выражению (9) при $q\omega_0/kT_{c0} = 10$, $k_a = 1$, $\lambda = 20 \mu\text{m}$. Остальные параметры имеют значения $k_0 = 0.8$, $T_{c0} = 165 \text{ K}$ (кривая 1) и соответственно 8.8, 223 К (кривая 2). Видно, что наблюдается хорошее согласие теории и экспериментов. Критические размеры зерен $d_c = \lambda / (2k_0 - 1 + k_a/3)$, когда мартенситное превращение в указанных выше сплавах блокируется, соответственно равны 21 и $1.2 \mu\text{m}$.

В литературе эмпирические зависимости $T_c(d)$ часто аппроксимируют соотношением типа Холла–Петча (ХП) $T_c(d) = T_{c0} - K_M d^{-1/2}$ [7,10,17,19]. Теоретическим обоснованием его, согласно [19], является эстафетный механизм образования мартенситных пластинок (ла-

мелей) в соседних зернах вследствие генерации ими напряжений при остановке пластинок на границах зерен, как это имеет место при передаче скольжения от зерна к зерну при обычном механизме пластической деформации. На рис. 6 приведены результаты обработки данных рис. 5 (темные кружки) в соответствии с соотношением ХП. Прямая линия на рис. 6 проведена согласно этому соотношению: $T_c(d) = 200 - 520d^{-1/2}$. Видно, что в пределах разброса экспериментальных точек такого вида аппроксимация возможна. Штриховая линия на рис. 5 показывает соответствие ее экспериментальным данным, но в прямых координатах $T_c(d) - d$. Из сопоставления эксперимента и соотношения ХП на рис. 5 и 6 видно, что размер зерен d , когда критическая температура перестает от него зависеть, превышает $10^3 \mu\text{m}$, в то время как на опыте для сплава Fe–31Ni–0.28 этот размер равен $100 - 150 \mu\text{m}$. Далее из соотношения ХП следует, что критический размер зерна d_c , когда мартенситный переход блокируется при $T_c(d_c) = 0$, равен $(K_M/T_{c0})^2 \approx 6.8 \mu\text{m}$, в то время как, согласно эксперименту, он равен $21 \mu\text{m}$. Не согласуется с экспериментом также и необходимое для аппроксимации соотношением ХП значение температуры $T_{c0} = 200 \text{ K}$, в то время как из опыта следует, что она равна $\approx 165 \text{ K}$. На несоответствие соотношения ХП эксперименту обращалось внимание также в [11].

Таким образом, на основании проведенного в настоящей работе анализа размерных эффектов при мартенситных превращениях в сплавах с эффектом памяти формы можно заключить, что полное понимание наблюдаемых в связи с этими эффектами закономерностей может быть достигнуто только с учетом как термодинамического, так и кинетического аспектов мартенситного превращения, причем последний особенно чувствителен к структурным и размерным факторам.

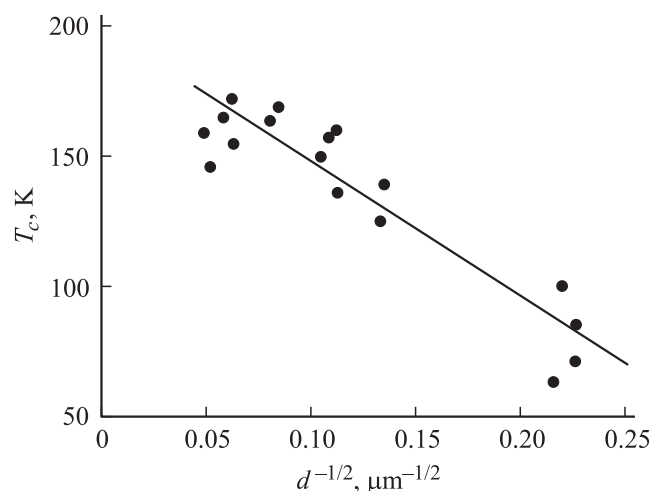


Рис. 6. Зависимость критической температуры мартенситного перехода от размеров зерен в сплаве Fe–31Ni–0.28C [5] в координатах Холла–Петча $T_c(d) - d^{-1/2}$. Прямая — $T_c(d) = 200 - 520d^{-1/2}$ (T — в К, d — в μm).

Список литературы

- [1] E.K. Akdogan, M.R. Leonard, A. Safarv. In: Handbook of low and high dielectric constants materials and their applications. V. 2 / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, San Diego (1999). P. 61.
- [2] T.M. Kamel, G. de With. J. Europ. Ceram. Soc. **28**, 851 (2008).
- [3] V.A. Chernenko, R. Lopez Anton, M. Kohl, J.M. Barandiaran, M. Ohtsuka, I. Orue, S. Besseghini. Acta Mater. **54**, 5461 (2006).
- [4] Y. Chen, G. Deng, H. Lu, J. Wang. Jpn. J. Appl. Phys. **34**, 113 (1995).
- [5] M. Unemoto, W.S. Owen. Metal. Trans. A **5**, 2041 (1974).
- [6] I. Dvorak, E.B. Hawbolt. Metal. Trans. A **6**, 95 (1975).
- [7] P.J. Brofman, G.S. Ansell. Metal. Trans. A **14**, 1929 (1983).
- [8] T. Kuninori, E. Sakedai, H. Hashimoto. Mater Trans. JIM **37**, 1404 (1996).
- [9] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1286 (2001).
- [10] В.А. Лободюк. ФММ **99**, 2, 29 (2005).
- [11] A. Garcia-Junceda, C. Capdevila, F.G. Caballero, C. Garcia de Andrés. Scripta Mater. **58**, 134 (2008).
- [12] T. Suzuki, M. Shimono, M. Wuttig. Scripta Mater. **44**, 1979 (2001).
- [13] Q. Meng, N. Zhou, Y.H. Rong, S. Chen, T.Y. Hsu, X. Zuyao. Acta Mater. **50**, 4563 (2002).
- [14] D. Wan, K. Komvohoulos. J. Mater. Res. **20**, 1606 (2005).
- [15] S. Kajjvara, S. Ohno, K. Honma. Phil. Mag. A **63**, 625 (1991).
- [16] R.E. Cech, D. Turnbull. Trans. AIME **206**, 124 (1956).
- [17] X.Q. Zhao, B.X. Liu. Scripta Mater. **38**, 1137 (1998).
- [18] H.B. Wang, X.C. Wu. www.scientific.net. Materials science and engineering. Phenomenological study of the size effect on martensitic transformation in nanograined powders.
- [19] А.М. Глезер, Е.Н. Блинова, В.А. Поздняков. Изв. РАН. Сер. физ. **66**, 1263 (2002).
- [20] R.C. Pond, X. Ma, J.P. Hirth. Mater. Sci. Eng. A **438-440**, 109 (2006).
- [21] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [22] Г.А. Малыгин. ФТТ **42**, 1469 (2000).
- [23] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
- [24] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ. М. (1960). 264 с.
- [25] В.Г. Пушин, В.В. Кондратьев, В.Н. Хачин. Предпереходные явления и мартенситные превращения. УРО РАН, Екатеринбург (1998). 368 с.
- [26] A. Zheludev, S.M. Shapiro, P. Wochner, L.E. Tanner. Phys. Rev. B **54**, 15 045 (1996).
- [27] R. Oshima, M. Sugiyama, F.E. Fujita. Metal. Trans. A **19**, 803 (1988).
- [28] J.X. Zhang, L.C. Zhao, Y.E. Zheng, Y.C. Luo. Acta Mater. **47**, 3497 (1999).