

L24

Crystallization of polymer nanofibers in nanospider**KRYSTALIZACE POLYMERNÍCH NANOVLÁKEN V NANOSPIDERU****Petr Rysanek, Pavla Capkova, Oldrich Benada, Jonas Tokarsky, Michal Syrový, Jakub Hoskovec***Univerzita J.E. Purkyně v Ústí nad Labem, Přírodovědecká fakulta*

Krystalizace polymerních nanovláken při elektrostatickém zvláknění probíhá v silném elektrickém poli (napětí mezi elektrodami desítky kV). Na krystalovou strukturu a morfologii polymerních nanovláken má silný vliv nejen intenzita elektrického pole, ale i celá řada dalších faktorů. Kromě vlastností zvláknujících roztoků jako je viskozita a elektrická vodivost je pro krystalizaci důležitý i charakter zvláknující aparatury (jehlové zvláknění, resp. nanospider se strunovou nebo válcovou elektrodou) a uspořádání zvláknující aparatury (vzdálenost a tvar elektrod). Tato technologie vede přirozeně k přednostní orientaci krystalitů, kdy krystalový směr přednostní orientace leží v ose vlákna. O typu textury tzn. o její symetrii rozhoduje cha-

rakter polymerních řetězců daný jejich molekulární strukturou. Polymerní řetězce bez postranních funkčních skupin tvoří krystalové struktury s pseudo-hexagonálním uspořádáním polymerních řetězců přibližně válcového tvaru. Polymerní řetězce s výrazně asymetrickou strukturou s postranními funkčními skupinami tvoří složitější vrstevnaté struktury s texturou, jejíž distribuční funkce nemá válcovou symetrii. To se projeví samozřejmě výrazně na morfologii nanovláken a následně na užitečných vlastnostech nanovláknenné membrány pokud jde o vzdušnou a kapalinovou propustnost.

Session VII, Thursday, June 13

L25

SPARK PLASMA SINTERED ALLOYS $\text{FeAl}_{20}\text{Si}_{20}$ WITH TERNARY ADDITIONS – MICROSTRUCTURE AND PHASE COMPOSITION**J. Kopeček^{1,*}, F. Laufek², P. Haušild³, M. Karlík³, K. Nová⁴, J. Šesták⁴, B. Severa⁴, P. Novák⁴, F. Průša⁴**¹*Department of Functional Materials, Institute of Physics of the CAS, Prague, Czech Republic*²*Czech Geological Survey, Prague, Czech Republic*³*Department of Materials, Faculty of Nuclear Sciences and Physical Engineering, Czech Technical University in Prague, Czech Republic*⁴*Department of Metals and Corrosion Engineering, University of Chemistry and Technology Prague, Prague, Czech Republic
kopecek@fzu.cz*

Ordered aluminides and silicides of transition metal have been known for decades as complicated materials, which interesting high-temperature properties are counterbalanced by their brittleness at room temperature and by tricky thermomechanical processing. Nevertheless, the growing demand for new materials with limited usage of “strategic elements” (as chromium) brings back old ideas and hints. For this purpose, significant support is given by spark plasma sintering – the powder metallurgy compaction method, which provides compact samples using low pressure (couple tens of MPa) and high electric current (tens of kA) passing through the green body. Thus, the sample is compacted by Joule heat within a few minutes suppressing the undesirable microstructural coarsening.

The $\text{FeAl}_{20}\text{Si}_{20}$ (in wt. %) was selected as a basic alloy for our study. We vary stoichiometry of alloy with respect of silicon and aluminum and we add ternary and quaternary

additions, usually as substitutes of iron. The wide set of materials was created within the project 1, 2. The compacts were found homogeneous, isotropic and having small void density. The grain size observed by SEM was in the order of hundreds of nanometers, but XRD showed real nanocrystalline material with crystallite size varying between 10 to 30 nm depending on the phase. Such parameters are expected in SPS processing.

The attempts to characterize phase composition of the samples become a problem. The basic estimation from EDS and phase diagram knowledge was not sufficient, as tabulated structure types for EBSD did not give reasonable results. It was necessary to prepare model alloys by conventional arc-melting. Such samples were ground and diffraction patterns of model alloys were evaluated to prove phases presented in SPS samples. We use model samples to



check the stability of EBSD evaluating routine and apply it on SPS samples with a various level of success.

The three phases were found in FeAl₂₀Si₂₀ alloy including ternary, triclinic Fe₃Al₂Si₃ phase (space group $P\bar{1}$) and two cubic phases: FeSi ($P2_13$) and Fe₃Si ($Fm\bar{3}m$). All observed phases were strongly off-stoichiometric due to an amount of components not fitting to stoichiometric phases, competition between aluminum and silicon in phases' creation and, of course, due to non-equilibrium conditions introduced by SPS. It was found, that silicon and aluminum are presented in all binary phases despite the tendency to create silicon rich areas. SPS compacts are extremely brittle as two phases have lower symmetry (FeSi is cubic, but do not have any four-fold axis). It became plastic at higher temperatures, experiments were performed at 800 °C. Mechanical properties were investigated by nano-indentation too. A significant problem was caused by complicated thermal/magnetic properties – during EBSD mapping samples were strongly drifting and enormous amount of work was invested to obtained results.

Prepared samples have good corrosion properties as was expected. These behavior was improved by nickel addition. Samples containing nickel contain four phases, beyond three mentioned already there appears FeAl ($Pm\bar{3}m$) with a different (lower) type of order compared to D0₃. We expect, the B2 ($Pm\bar{3}m$) ordered areas contain a higher amount of nickel, which promote structure of aluminide against B20 ($P2_13$) structure of silicide.

Despite, investigation of functional properties did not show any surprising results, careful investigation of microstructure and phase composition pointed complexity of the investigated system.

This research was carried out in the frame of the project 17-07559S and of the project No. CZ.02.1.01/0.0/0.0/15_003/0000485, financed by ERDF; in part by the MEYS SAFMAT CZ.02.1.01/0.0/0.0/16_013/0001406, LO1409 and LM2015088 projects (SEM Tescan FERA 3 maintenance).

1. K. Nová, P. Novák, F. Průša, J. Kopeček, J. Čech, *Synthesis of Intermetallics in Fe-Al-Si System by Mechanical Alloying*, Metals, 9:(1), 20-1 – 20-14, (2018); <https://www.mdpi.com/2075-4701/9/1/20>.
2. P. Haušild, M. Karlík, J. Čech, F. Průša, K. Nová, P. Novák, P. Minárik, J. Kopeček, *Preparation of Fe-Al-Si Intermetallic Compound by Mechanical Alloying and Spark Plasma Sintering*, Acta Phys. Pol. A, 134:(3), 724-728, (2018); <http://przyrbwn.icm.edu.pl/APP/ABSTR/134/a134-3-25.html>
3. P. Haušild, J. Čech, M. Karlík, F. Průša, P. Novák, J. Kopeček, *Nanoindentation Characterization of Mechanically Alloyed Fe-Al-Si Powders*, Key Eng. Mater., 784, 15-20, (2018); <https://www.scientific.net/KEM.784.15>.

L26

Particle size and positions of diffraction lines VELIKOST ČÁSTIC A POLOHY DIFRAKČNÍCH LINIÍ

M. Čerňanský

Fyzikální ústav AV ČR, v. v. i., Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká republika
cernan@fzu.cz

Je obecně známo, že velikost krystalických částic (krystalitů) může ovlivnit šířky profilů difrakčních linií a že polohy difrakčních linií v difrakčním záznamu jsou dány vnitřní strukturou jednotlivých krystalitů – typem krystalové mřížky a mřížkovými parametry. Vliv velikosti částic na šířku difrakčního profilu kvantitativně popisuje Scherrerův vzorec [1] – čím jsou částice menší, tím větší je rozšíření difrakčních profilů. Naproti tomu, polohy difrakčních linií jsou v konečném důsledku dány mezirovinnými vzdálenostmi – jak to popisuje Braggova rovnice [1]. Z uvedeného vyplývá, že pokud se nemění vnitřní struktura částic, neměly by se měnit polohy difrakčních linií. Účelem příspěvku je poukázat na to, že v závislosti na velikosti částic dochází k posuvům difrakčních linií a k anomálním změnám jejich výšky a šířky [2]. Důsledkem toho může být překrytí difrakčních linií, výskyt anomálních linií a některé linie nemusí být rozlišitelné [3].

Víme, že již desítky let pokračuje výzkum struktury a vlastností nanokrystalických materiálů [4], u kterých je alespoň jeden rozměr krystalických částic menší než 100 nm [5]. Tyto materiály mají často značně odlišné vlastnosti než materiály stejného chemického složení s obvyklými

velikostmi krystalitů. Například feroelektrické a feromagnetické látky mohou ztratit tyto své vlastnosti v oboru nanokrystalických velikostí částic. Podobně z polovodičů se stávají izolátory. Zlato obvykle nevykazuje katalytické vlastnosti, ale nanokrystalické Au je výborným katalyzátorem při nízkých teplotách [5]. Bod tání velkých krystalů CdS je přibližně 1670 K. Při zmenšení velikosti částic z 5 nm na 1 nm se bod tání snižuje z 1400 K na 400 K, tedy poklesne o 1000 Kelvinů [6].

Je evidentní, že zmíněné změny vlastností jsou důsledkem změn struktury a že struktura i vlastnosti materiálů závisí na velikosti částic a to zejména pod hranici 0.1 μm [6]. Zmenšování velikosti částic totiž vede k stále většímu počtu atomů a iontů na jejich povrchu ve srovnání s celkovým počtem atomů a iontů [5] a celý objem krystalických částic je tak ovlivněn jejich povrchem [6]. Povrchová energie se tak stává rozhodujícím faktorem pro termodynamickou stabilitu jednotlivých krystalických fází [5]. Např. hrubozrnný oxid hlinitý je termodynamicky stabilní jako korund -Al₂O₃ se strukturou trigonální, ale nanokrystalický -Al₂O₃ má strukturu kubickou [6].

Podobně titaničitán barnatý – BaTiO₃ – mění postupně svou strukturu při pokojové teplotě z tetragonální na ortorombickou, když se velikost krystalitů zmenšuje z 1.7 na 0.28 nm [7], [5].

Počátky snah o vysvětlení difrakčních záznamů nanokrystalických částic jsou posány v [8], kde jsou sledovány změny Debyeovy interferenční funkce [9] při růstu malých kubických krystalických částic s jednoduchou kubickou mřížkou a mřížkovým parametrem a . Jejich lineární velikost na se měnila pro n od 2 do 10 a $n = 15$. Výpočty se týkaly difrakce elektronů, protože rentgenová difrakce, zvláště pro materiály s malým atomovým číslem, má přibližně až 10^8 – krát menší intenzitu. To u malých difrakujících vzorků prakticky znemožňuje získat spolehlivé výsledky [5]. Pro částice s plošně centrovanou kubickou mřížkou je podobná analýza Debyeovy interferenční funkce provedena v [10].

Z tvaru Debyeovy interferenční funkce je zřejmé, že difraktovaná intenzita závisí na distribuci meziatomových vzdáleností uvnitř difraktujícího objemu. Pokud je zvolen model vnitřní struktury částic, nabízí se možnost určit jak strukturu částic, tak jejich velikost porovnáním výpočtů s experimentálních daty [11]. Konkrétně se zde jednalo o ultrajemné částice stříbra s velikostmi 1 až 4 nm. Stejná metoda byla použita u částic stříbra s velikostmi 2 až 4 nm s dvojčatovou strukturou [12]. Ta je u nanokrystalických látek významně častější než u hrubozrnných materiálů. Příkladem je deformační dvojčatení u nanokrystalického kyslíčnicku hlinitého, které je zřejmě přímým důsledkem nanokrystalické struktury, protože u hrubozrnného kyslíčnicku hlinitého se dvojčatení nevyskytuje [13]. Zde je nutné poznamenat, že Scherrerův vzorec [1] může díky dvojčatení vést k nesprávným hodnotám skutečné velikosti částic [5].

Přímá analýza difrakčních obrazců nanočástic, popsaná v předchozím odstavci jako srovnání experimentálních výsledků a teoretických výpočtů pomocí Debyeovy interferenční funkce, je nyní známá pod názvem DFA (Debye Function Analysis). Byla použita ke sledování změn mezi plošně centrovanou kubickou strukturou a ikosaedrickou strukturou klastrů stříbra o velikosti do 11 nm [14] a také pro podobnou problematiku u klastrů mědi [15], [16].

Na závěr je dobré připomenout závislost bodu tání CdS na velikosti jeho nanočástic. K tomu byly použity sférické částice s velikostí od 2.4 do 7.6 nm v průměru. Kromě již

zmíněného poklesu bodu tání o 1000 K, bylo zjištěno, že mřížkový parameter nanočástic lineárně klesá se zvětšováním reciprokého poloměru částic [17], [5]. Změny mřížkového parametru jsou sice měřitelné až u velmi malých nanočástic [5], ale v principu vedou ke změnám polohy difrakčních linií.

1. V. Valvoda, M. Polcarová & P. Lukáč, *Základy strukturní analýzy*. Praha: Karolinum. 1992.
2. D. Zanchet, B. D. Hall & D. Ugarte, in *Characterization of Nanophase Materials*, edited by Zhong Lin Wang, Weinheim: Wiley-VCH. 2000, pp. 13-36.
3. J. Švejcár, *Proceedings of the National Conference NANO '02*, Brno, November 19 – 21, 2002, pp. 86-91.
4. H. Gleiter, *Prog. Mater. Sci.* **33**, 223-315, (1989).
5. Guozhong Cao, *Nanostructures & Nanomaterials*, London: Imperial College Press. 2004.
6. J. Fiala & I. Kraus, *Povrchy a rozhraní*, Praha: Česká technika – nakladatelství ČVUT. 2016.
7. G. Arlt, D. Hennings & G. De With, *J. Appl. Phys.*, **58**, 1619-1625, (1985).
8. C. W. B. Grigson & E. Barton, *Brit. J. Appl. Phys.*, **17**, 1019-1023, (1966).
9. A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, New York: Dover. 1994.
10. C. W. B. Grigson & E. Barton, *Brit. J. Appl. Phys.*, **18**, 175-183, (1967).
11. B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot & J.-P. Borel, *Z. Phys. D – Atoms, Molecule and Clusters*, **12**, 97-101, (1989).
12. B. D. Hall, M. Flüeli, R. Monot & J.-P. Borel, *Phys. Rev.*, **B43**, 3906-3917.
13. M. Chen, E. Ma, K. J. Hemker, H. Sheng, Y. Wang & X. Chen, *Science*, **300**, 1275-1277, (2003).
14. D. Reinhard, B. D. Hall, D. Ugarte & R. Monot, *Phys. Rev.*, **B55**, 7868-7881, (1997).
15. D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti & R. Monot, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1459-1462, (1997).
16. D. Reinhard, B. D. Hall, P. Berthoud, S. Valkealahti & R. Monot, *Phys. Rev.*, **B58**, 4917-4926, (1998).
17. A. N. Goldstein, C. M. Echer & A. P. Alivisatos, *Science*, **256**, 1425-1427, (1992).



L27

Ion implantation of titanium alloys

IONTOVÁ IMPLANTACE TITANOVÝCH SLITIN

J. Drahokoupil¹, J. Kopeček¹, P. Veřtát², P. Vičák³

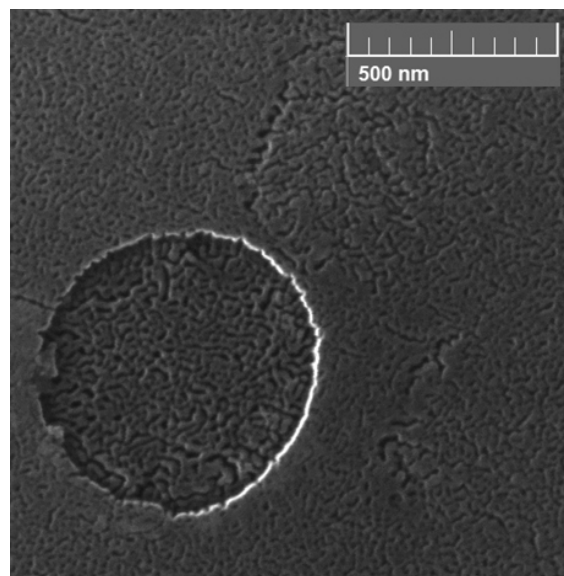
¹Fyzikální ústav, Akademie věd České Republiky, Na Slovance 2, 182 21 Praha 8, Česká Republika

²Katedra inženýrství pevných látek, Fakulta jaderná a fyzikálně inženýrská v Praze, České vysoké učení technické v Praze, Trojanova 13, 120 00 Praha 2, Česká Republika

³Ústav fyziky, Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, Technická 4, 166 07 Praha 6 - Dejvice, Česká Republika
draho@fzu.cz

Titan a jeho slitiny jsou hojně používány v leteckém, automobilovém a chemickém průmyslu a nacházejí také široké uplatnění v biomedicínských aplikacích. Důvodem je jejich vysoká pevnost v tahu, dobrá korozní a únavová odolnost, tvárnost, relativně nízký modul pružnosti a výjimečná biokompatibilita a biologická neutralita. Nevýhodou titanu a titanových slitin pro některé aplikace je však jejich špatné chování v tahu, nedostatečná povrchová tvrdost a špatná odolnost vůči některým chemickým prostředím. Z tohoto důvodu je nutno pro mnohé aplikace povrch titanových materiálů modifikovat. V popředí našeho zájmu stojí iontová implantace dusíku. Ukazuje se, že tato metoda značně zlepšuje mechanické vlastnosti a zátěžovou a korozní odolnost velké skupiny materiálů (kovů, polymerů a keramik). Ovlivněná hloubka iontovou implantací dosahuje pouze několika stovek nanometrů. Při iontové implantaci dusíku do titanu dochází postupně k nárůstu mřížkových parametrů původní hexagonální struktury. Na difrakčním záznamu jsou dokonce patrná maxima, nejenom asymetrie piků, viz obrázek 1. Při větší dávce dochází k formování TiN fáze. Při implantaci za pokojové teploty nedochází k tvorbě Ti₂N fáze.

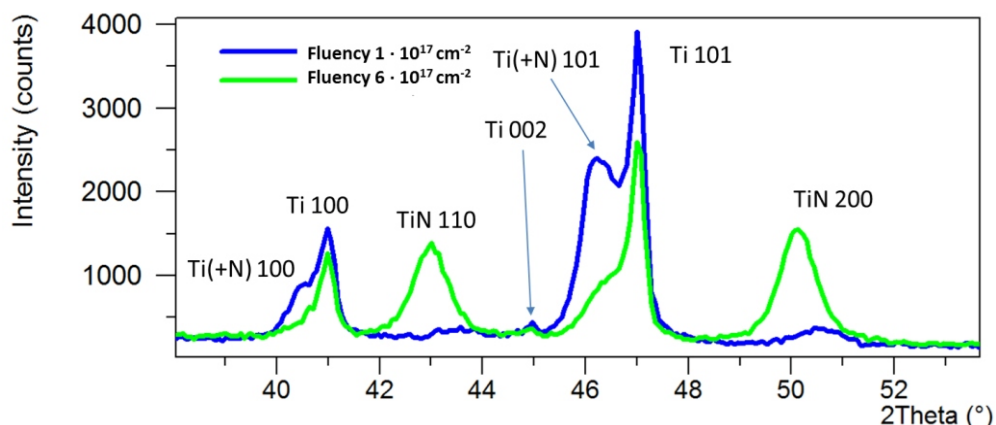
Během implantace dochází nejenom k vniku iontů do povrchu vzorku, ale také k odprašování povrchových atomů, tvorbě vakancí a intersticiálů. Při větších dávkách se začne formovat plynný dusík, který má snahu opustit titanovou matici. V závislosti na krystalografické orien-



Obrázek 2. Povrch titanové vzorku implantovaného s fluencí dusíku $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$.

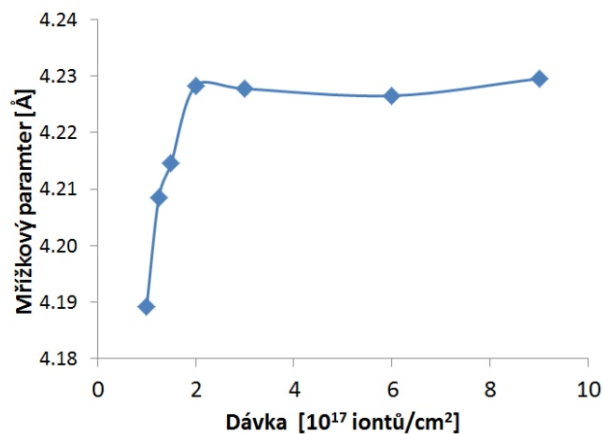
taci dochází k tvorbě puchýřků či prasklin, jak je možné pozorovat na obrázku 2.

Pro malé dávky jsme pozorovali nárůst mřížkového parametru kubické TiN v závislosti na dávce implantovaných iontů. Při dávce $2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ dochází k jistému nasycení a následnému mírnému poklesu mřížkového



Obrázek 1. Porovnání difrakčních záznamů dusíkem implantovaných povrchů titanu.

parametru, který se pro dávku $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ opět zvětší na svou maximální hodnotu. Obdobný pokles pro dávky 3 a $6 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ byl dobře pozorovatelný i na dalších vzorcích, které byli po implantaci žíhány. Nejde tedy jen o nepřesnost měření. Pomocí DFT výpočtů lze ukázat, že vakance ve struktuře TiN způsobují pokles mřížkového parametru. Pro malé dávky se tedy můžeme domnívat, že menší mřížkový parametr je způsoben vakancemi ve struktuře TiN. Obdobně lze pomocí DFT ukázat, že pokud nahradíme ve struktuře TiN některé titanové pozice dusíkem, dojde také ke zmenšení mřížkového parametru. Tímto způsobem lze vysvětlit pokles v oblasti středních dávek. Největší otázky zůstávají u opětovného nárůstu mřížkového parametru při dávce $9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-2}$. Jedním z možných vysvětlení je vytvoření kanálů a nanopórů pomocí kterých už může přebytečný dusík snáze utíkat a redukuje množství přebytečného dusíku v TiN struktuře.



Obrázek 3. Závislost mřížkového parametru na TiN na implantované dávce.