

6. MATERIÁLY SO ŠPECIÁLNYMI VLASTNOSTAMI

6.1 Zliatiny s efektom tvarovej pamäte

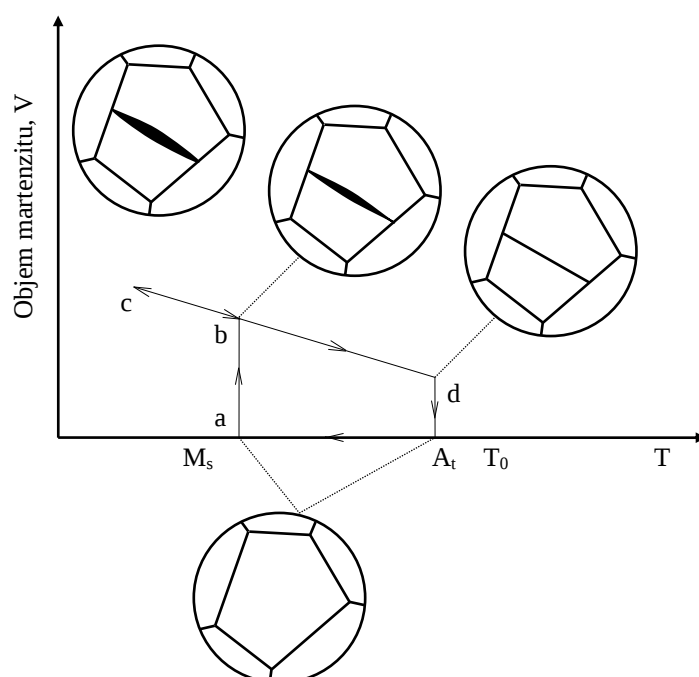
Zliatiny s tvarovou pamäťou sú novou skupinou materiálov, pri ktorých je možné vyvolať deformáciou a ohrevom vratnú tvarovú zmenu. Založená je na termoelastickej martenzitickej premene. O tvarovej pamäti martenzitu hovoríme, ak sa martenzit, vzniknutý z austenitu vplyvom makroskopickej deformácie telesa a stály i po jeho odľahčení, transformuje pri nasledujúcom ohreve späť na austenit, a odstráni sa pritom i deformácia, ktorá martenzitickú premenu vyvolala.

Termoelastická martenzitická premena. Najznámejším prípadom martenzitickej premeny je premena austenitu, podchladeného pod teplotu M_s v oceli, pri ktorej vzniká tetragonálny presýtený tuhý roztok uhlíka v α -Fe. Martenzitická premena má však ďaleko všeobecnejší charakter a vysťupuje v širokej škále kovových zliatin, keramických materiálov, príp. i v živých organizmoch. Pre martenzitickú premenu je charakteristické, že je bezdifúzna (pri premene nedochádza k premiestňovaniu atómov na dlhé vzdialenosti, preto nie je podmienená difúziou; martenzit má v dôsledku toho to isté chemické zloženie a stupeň usporiadania atómov ako východisková fáza) a má vojenský charakter (pri premene sa presúvajú atómy koordinovane). Rozhodujúcou podmienkou existencie efektu tvarovej pamäti je, aby sa martenzitická premena uskutočňovala pružnou deformáciou. Takáto premena je potom vratná a nazýva sa termoelastická martenzitická premena. Termoelastická martenzitická premena je možná len v sústavách s usporiadanou štruktúrou (najmä v intermetalických fázach ako napr. v nikelide titánu TiNi, elektrónovej zlúčenine CuZn a p.).

Pod termoelasticitou sa rozumie stav, kedy je počas martenzitickej premeny v neustálej rovnováhe deformačná energia, vyvolávajúca migráciu medzifázového rozhrania a znižujúca sa aktivačná energia premeny. Rozhodujúcou podmienkou termoelastickej premeny je nízky podiel plastickej deformácie, uplatňujúcej sa pri premene. Faktory, ktoré podporujú splnenie tejto podmienky sú:

- veľký odpor plastickej deformácie,
- nízka hodnota konštánt elasticity,

- malá aktivačná energia nukleácie,
- vratný mechanizmus odstraňovania napätí.

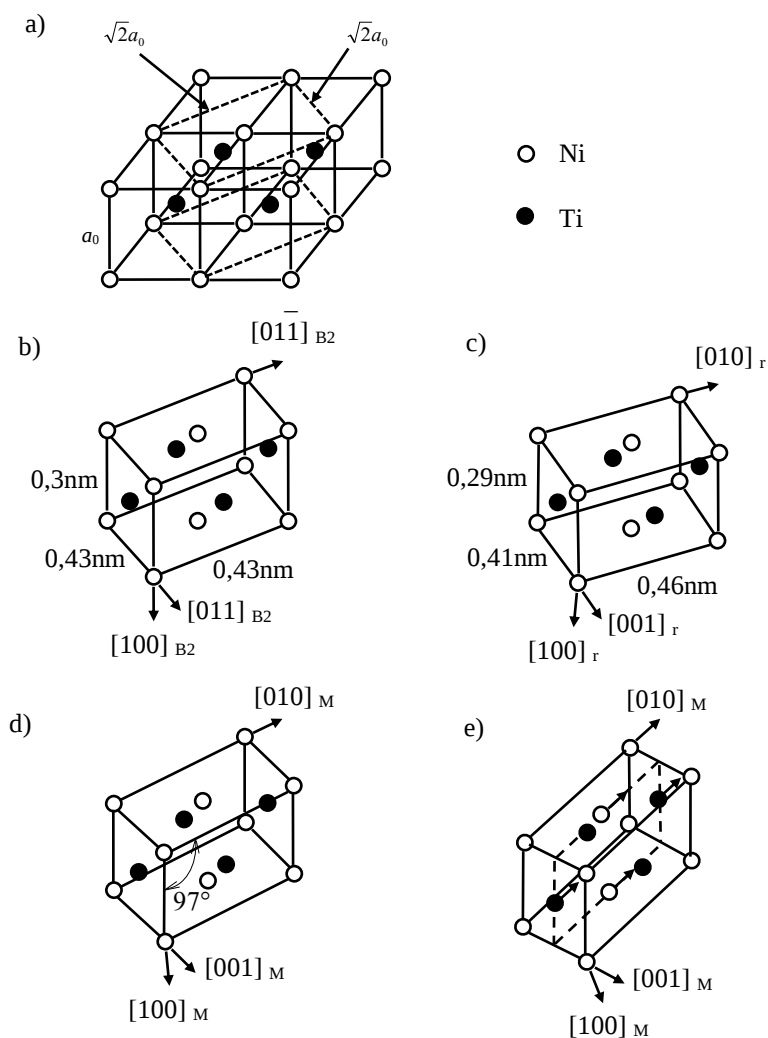


Obr. 6.1. Schéma termoelastickej premeny na príklade vzniku (pri ochladzovaní) a zániku (pri ohreve) jednej dosky martenzitu

Na obr. 6.1 je schematicky znázornená teoretická predstava termoelastickej premeny, pri ktorej vzniká jediná martenzitická doska. Táto doska od momentu nukleácie (a) rastie do dĺžky v počiatočnom smere, až narazí na prekážku (iná doska, hranica zrna) a potom narastá jej hrúbka do momentu rovnováhy (b). Počas ochladenia pod M_s (bc) a počas ohrevu (bd) udržiava sa rovnovážny stav s vratnou migráciou medzifázového rozhrania pozdĺž úsečky cbd. Pri ohreve až na teplotu d je doska taká tenká, že na jej oddialenie od prekážky vystačí povrchové napätie. Následne doska rýchlo zaniká pri teplote konca vratnej premeny A_f . V skutočnosti vykazuje termoelastická premena odchýlku vratnosti v dôsledku vnútorného trenia, vyvolaného premiestňujúcim sa medzifázovým rozhraním.

Štruktúra termoelastického martenzitu je v rôznych sústavách, vykazujúcich efekt tvarovej pamäti, odlišná. Najznámejšou sústavou je nikelid titánu TiNi. Východisková štruktúra TiNi, označená na obr. 6.2a ako B2 je

usporiadaný tuhý roztok (hyperštruktúra) s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou. Dominantným mechanizmom termoelastickéj martenzitickej premeny je dvojčatenie s rovinou habitu $\langle 101 \rangle$. Martenzitická premena pozostáva z niekoľkých čiastkových procesov. Výsledný martenzit má dvojčatovú monoklinickú mriežku B19' (obr. 6.2e).

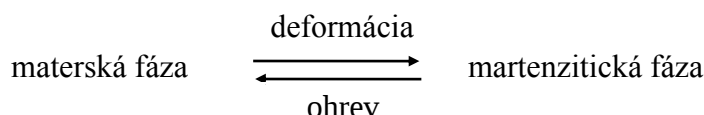


Obr. 6.2. Kryštalografický model martenzitickej premeny v TiNi: a - mriežka B2, b - rovnovážna tetragonálna mriežka (čiarkovane v B2), c - jej zmena na romboickú, d - šmyková premena na monoklinickú, e - presuny atómov do B19'

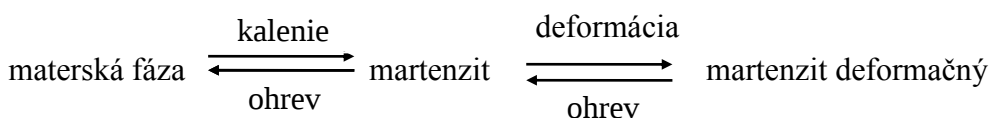
Mechanizmy a procesy založené na jave tvarovej pamäti môžeme rozdeliť na [98]: jednosmerný efekt pamäti tvaru, pseudoelasticitu a dvojsmerný efekt pamäti tvaru.

Jednosmerný efekt tvarovej pamäti. Pri tomto procese možno odlišiť dve alternatívy podľa východiskového stavu:

- a) Predmet s požadovaným tvarom pozostáva zo štruktúrneho hľadiska z materskej fázy, ktorá mení deformáciou svoju štruktúru na martenzitickú. Po zohriatí na určitú teplotu, charakteristickú pre danú zliatinu, zmení sa štruktúra opäť na materskú fázu a predmet získa svoj pôvodný tvar. Schematicky: deformácia



- b) Predmet s požadovaným tvarom má martenzitickú štruktúru, získanú kalením a jej deformáciou sa mení tvar. Po zohriatí postupne vznikne materská fáza a predmet získa svoj pôvodný tvar. Schematicky:



Jednosmerný efekt pamäti tvaru je schematicky predstavený na obr. 6.3. Časť vzrastajúcej krivky na obr. 6.3a je výsledkom:

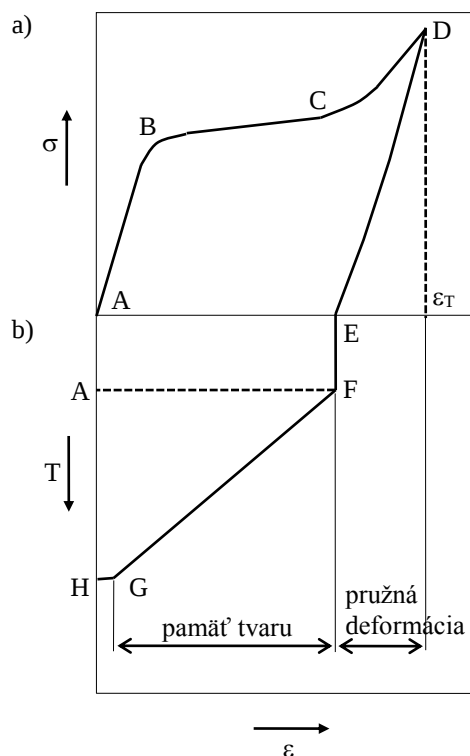
- pružnej deformácie materskej fázy (AB);
- vzniku martenzitu z materskej fázy alebo reorientácie martenzitu, vzniklého predchádzajúcim kalením materskej fázy (BC);
- pružnej deformácie martenzitu (CD).

Celková deformácia sa potom skladá z:

- vratnej deformácie elastického martenzitu (DE),
- vratnej deformácie, súvisiacej s vratnou premenou martenzitu (FG),
- trvalej plastickej deformácie (GH).

Pri jednosmernom efekte tvarovej pamäti sa teda predmet, deformovaný pri teplote okolia, vracia do pôvodného tvaru počas ohrevu v intervale teplôt A_s - A_f . Pamäť tvaru nie je absolútna, vratná tvarová zmena je znížená o zložku trvalej plastickej deformácie. Ohraničený je aj stupeň deformácie, po ktorom sa dosahuje výrazná tvarová pamäť. Hraničná hodnota stupňa

deformácie je daná hodnotou, pri ktorej deformácia martenzitu dosahuje medzu pružnosti.



Obr. 6.3. Schéma priebehu jednosmerného efektu tvarovej pamäti: a - izotermický rast a pokles privedených napätí, b - tepelné zmeny deformácie

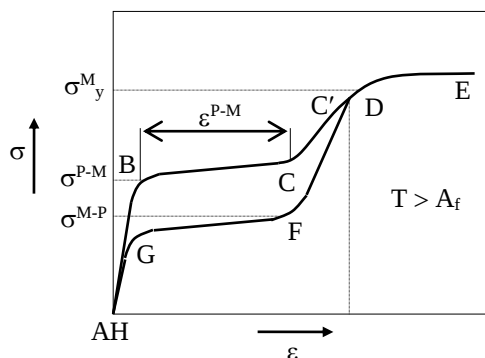
Pseudoelasticita. Jav pseudoelasticity je spojený s vratnou martenzitickou premenou, vyvolanou vnútorným napätím, a je schematicky znázornený na obr. 6.4. Vzostupná časť krivky popisuje:

- pružnú deformáciu materskej fázy (AB),
- počiatok martenzitickej premeny (B) pri napätí σ^{P-M} ,
- ukončenie martenzitickej premeny (C),
- pružnú deformáciu martenzitu (CC'),
- maximálnu deformáciu oblasti pseudoelasticity (D), po ktorej prekročení by nastala trvalá deformácia.

Ak sa odstráni napätie v bode C' zaniká deformácia v týchto štádiách:

- pružné uvoľnenie martenzitu (C'F),
- vratná martenzitická premena (FG),
- celkový zánik deformácie (G).

Ak sa vzorka zaťažuje v štádiu tvorby martenzitu pri teplotách $T > A_f$, zanikne v ideálnom prípade deformácia úplne a hysterézná slučka sa uzatvorí.



Obr. 6.4. Schéma pseudoelastickosti monokryštálu

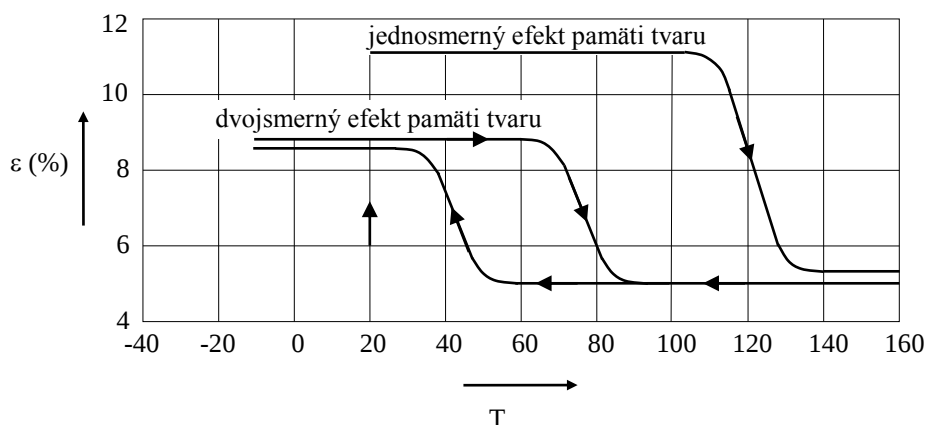
Zliatiny s tvarovou pamäťou vykazujú pseudoelastickú materskej fázy, t. j. vratnosť vyvolanej deformácie po odstránení napätia. Táto vratnosť deformácie však súvisí so vznikom martenzitickej premeny v dôsledku vyvolaného napätia a vratnosťou tejto premeny. Pseudoelastickosť a jednosmerný efekt tvarovej pamäti sa môžu vzájomne dopĺňať. Trvalá deformácia, zostávajúca po odstránení napätia, môže byť odstránená zvýšením teploty, teda v dôsledku existencie efektu tvarovej pamäti.

Dvojsmerný efekt tvarovej pamäti. Tento jav je schematicky znázornený na obr. 6.5. Pri dvojsmernom efekte tvarovej pamäti sa predmet, deformovaný pri teplote okolia, vracia do pôvodného tvaru počas ohrevu v intervale teplôt A_s - A_f (vysokoteplotná materská fáza) a po ochladení cez interval teplôt M_s - M_f (nízkoteplotná martenzitická fáza) sa opäť vracia do deformovaného tvaru. Predmet teda mení svoj tvar v závislosti od teploty a s ňou súvisiacimi štruktúrnymi stavmi.

Vyvolanie účinného dvojcestného efektu tvarovej pamäti sa nedosahuje jedenkrát realizovanou východiskovou deformáciou, ale vyžaduje tzv. tréning, ktorý je možné uskutočniť v podstate troma spôsobmi:

- Viacnásobné opakovanie cyklu: deformácia vzorky v martenzitickom stave, ohrev nad A_f a ochladenie pod M_f .
- Viacnásobné vyvolanie javu pseudoelasticity, t. j. deformácia vzorky nad teplotou A_f , ktoré vedie k indukovaniu martenzitickej premeny privedeným napätím.
- Kombinácia oboch predchádzajúcich spôsobov, t. j. deformácia nad teplotou A_f a ochladenie pod M_f pri pôsobení vnútorného napätia.

Najúčinnejšou technikou tréningu je posledne uvedená, t. j. aplikácia uvedeného termomechanického spracovania. S rastúcim počtom cyklov tréningu sa zvyšuje teplota M_s a veľkosť deformácie v martenzitickom stave. Pri dvojsmernom efekte tvarovej pamäti je reálne využívať menšie celkové deformácie ako pri jednocestnom efekte (obr. 6.5).



Obr. 6.5. Schematické porovnanie jedno- a dvojsmerného efektu tvarovej pamäti

Druhy zliatin s pamäťou tvaru. Podmienky, potrebné pre vyvolanie tvarovo pamäťového efektu, existujú vo viac než dvadsiatich prevažne binárnych systémoch zliatin na báze niklu, železa, medi a titánu, najmä CuZn, CuZnAl, CuAl, NiTi a NiTiX, vrátane austenitických ocelí typu Cr18Ni9. Vo všetkých prípadoch ide o zliatiny s usporiadanými štruktúrami vo východiskovej i v martenzitickej fáze, ktoré vykazujú kryštalograficky vratnú termoelastickú martenzitickú transformáciu.

Významné zliatiny s pamäťou tvaru možno rozdeliť do dvoch skupín:

- zliatiny Ni-Ti (známe pod označením NITINOL),
- zliatiny Cu, t. j. predovšetkým Cu-Zn-Al a Cu-Al (-Ni) zliatiny.

Základným predpokladom pre pamäť tvaru je termoelastická martenzitická premena, ktorej predpokladom je usporiadaná štruktúra. Chemické zloženie zliatin sa preto veľmi málo odlišuje od zloženia príslušných intermediárnych fáz, ktoré túto štruktúru majú a od nich sú pamäťové zliatiny odvodené.

Pamäťové zliatiny Ni-Ti zodpovedajú nikelidu titánu TiNi, t. j. zliatine s obsahom 50 at. % Ni a 50 at. % Ti alebo asi 55 hmot. % Ni a 45 hmot. % Ti. V praxi sa môže chemické zloženie odlišovať o max. $\pm 1,5$ %.

Pamäťové zliatiny Cu zodpovedajú svojím zložením elektrónovým zlúčeninám typu 3/2, t. j. ktoré majú takýto pomer počtu valenčných elektrónov a počtu atómov v molekule (tzv. elektrónová koncentrácia). Túto podmienku spĺňajú intermediárne fázy Cu₃Al a CuZn (Cu - 1 val. elektrón, Zn - 2, Al - 3), nie je to však podmienka postačujúca, pretože chemické zloženie (ale aj napr. technológia kalenia a iné technologické operácie[3]) ovplyvňuje aj kritické teploty A_s , A_f , M_s , M_f , ktorých hodnota sa musí pohybovať v prakticky použiteľných hraniciach. Zo zliatin Cu-Zn-Al majú vhodnú elektrónovú koncentráciu a predpoklad využiteľných hodnôt kritických teplôt zliatiny s obsahom 11 - 25 at. % Zn a 18 - 8 at. % Al, čo zodpovedá 13 - 27 hmot. % Zn a 9 - 4 hmot. % Al. Vzájomný obsah Zn a Al musí byť volený tak, aby celková elektrónová koncentrácia bola 1,4 - 1,5 (napr. zliatina s 24 at. % Zn a 11 at. % Al má elektrónovú koncentráciu $0,65.1 + 0,24.2 + 0,11.3 = 1,46$) [100].

Porovnanie niektorých vlastností dvoch základných skupín materiálov s pamäťou tvaru udáva tab. 6.1. Zliatiny Ni-Ti majú (okrem el.vodivosti) výhodnejšie vlastnosti. Ich ďalšou prednosťou je biologická znášanlivosť. Ich nevýhodou v porovnaní so zliatinami Cu-Zn-Al je ich vyššia cena.

Použitie zliatin s pamäťou tvaru v medicíne. Používajú sa na implantáty [99], t. j. pomocné, najčastejšie spojovacie elementy, ktoré sa operatívnou cestou vovedú do ľudského organizmu na pomerne dlhú dobu (napr. 1 - 2 roky), potrebnú napr. na liečenie kostných zlomenín. Musia byť preto vyrobené z materiálov, ktoré sú biologicky kompatibilné a nespôsobia zápalové ochorenia. Túto podmienku zliatiny Ni-Ti dokonale spĺňajú a navyše majú funkčné prednosti vyplývajúce z pamäti tvaru. Používajú sa zliatiny s teplotami A_s - A_f málo nad teplotou ľudského tela (vyššie ako je teplota event. horúčok). Implantát sa voperuje v deformovanom stave za

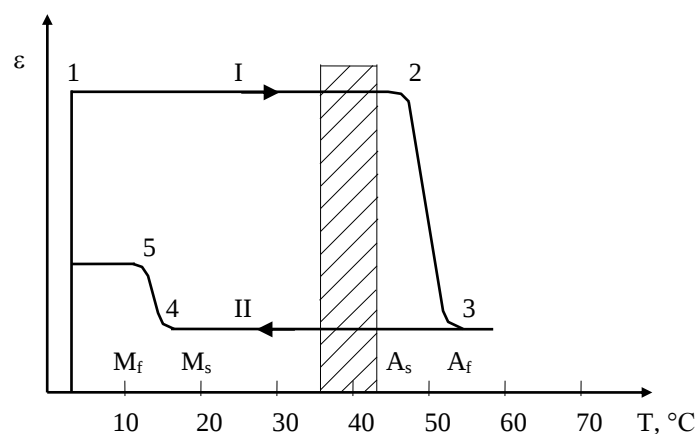
studena (bod 1 na obr. 6.6) a počas operácie (krivka I) nenastáva žiadna reakcia. Po operácii sa implantát zohreje vonkajším zdrojom na teploty A_s - A_f (body 2, 3), čím sa dosiahne pôvodný preddeformačný tvar (zdrojom tepla je napr. kontaktná sonda, alebo jednoducho teplá voda). Ochladenie na teplotu tela (krivka II) znovu nespôsobuje žiadne tvarové zmeny. Implantát sa môže pri odoberaní z kosti podchladiť až pod teploty M_s - M_f (body 4, 5), čím sa dosiahne čiastočná tvarová zmena uľahčujúca snímanie.

Tab. 6.1

Charakteristické vlastnosti zliatin s pamäťou tvaru

Vlastnosti	NiTi	CuZnAl
Teplota premeny	200 °C + 100 °C	200 °C + 120 °C
Oblasť hysterézie	10 - 30 K	10 - 20 K
Teplota prehriatia	250 °C	160-200 °C
Maximálna deformácia:		
jednosmerný efekt	8 %	5 %
dvojsmerný efekt	5 %	1 %
Max. tvarová pamäť	8 %	2 %
Hustota	6,4 - 6,5 g/cm ³	7,8 - 8,0 g/cm ³
Teplota topenia	1240 - 1310 °C	950 - 1020 °C
Koeficient tep.rozt'ažnosti	mart. 6,6 10 ⁻⁶ /K aust. 11 10 ⁻⁶ /K	16 - 18 10 ⁻⁶ /K
Veľkosť zrna	30 - 150 μm	50 - 100 μm
Tvrdosť	180 - 350 HV	140 - 190 HV
Modul pružnosti	70 - 100 GPa	70 - 100 GPa
Vlastný elektrický odpor	0,5 - 1 μΩm	0,07-0,12 μΩm
R _m	800 - 1000 MPa	400 - 700 MPa

Konkrétnym príkladom sú skoby na tesné a pevné spojenie kostí v pooperačných stavoch (skoba sa implantuje v roztiahnutom stave a stlačí sa po ohreve). Na obr. 6.7 sú príklady použitia skoby po operácii nehybného nártu a po operácii na osovú korektúru nôh čitateľného tvaru (zakrivenie X alebo O). Obe operácie spočívajú v resekcii klina a následnom zafixovaní kostí.



Obr. 6.6. Zmeny tvaru implantátu v závislosti od teploty

Obr. 6.7. Použitie skoby zo zliatiny s pamäťou tvaru na osteosyntézu po operácii priehlavku a kolena

Iným príkladom je použitie púzdra podľa obr. 6.8. Plechové púzdro ϕ 10 mm (so štrbinou 6 mm) sa deformuje na 8,5 mm (1) a v tomto stave implantuje (1'). Po ohreve sa zväčší na 9,5 mm (5) a po skončení liečenia sa uvoľní podchladením pod M_s , kedy sa zmenší na 9 mm (4).

Technické aplikácie zliatin s pamäťou tvaru. Použitie v technike. Spomedzi početných aplikácií zliatin s pamäťou tvaru uvedieme len niektoré príklady [98].

Obr. 6.8. Použitie púzdra pri liečení hladkých zlomenín (číselné údaje udávajú šírku štrbiny v mm)

Trvalé spoje. Jednou z možností je použitie spojky, ktorá sa na spojované elementy nasadí po vychladení v tekutom dusíku, kedy má martenzitickú štruktúru a expandovala asi o 4 %. Ohrevom spätne transformuje, zmraští sa a vytvorí pevné spojenie. Pri nitovaní konštrukcií prístupných len z jednej strany možno napr. použiť postup podľa obr. 6.9.

Obr. 6.9. Princíp funkcie nitu zo zliatiny s pamäťou tvaru so schémami zmien štruktúry

Tepelné motory. Tepelný motor využíva skutočnosť, že napätie vyvolané vratnou martenzitickou premenou pri ohreve je o rad vyššie než napätie potrebné k deformácii martenzitu za nižšej teploty (takto je možné využiť napr. malé teplotné rozdiely vody).

Obr. 6.10. Tepelný regulátor v ohrievači vody: 1 - oporná pružina, 2 - pružina s pamäťou tvaru, 3 - nastavenie podľa požadovanej teploty, 4 - uzáver vody

Regulačné systémy. Termomechanické zariadenia, vykonávajúce regulačný pohyb vplyvom reverznej transformácie pri zmene teploty (otvárače skleníkových panelov, teplotné regulátory). Príkladom je termoregulátor v ohrievači vody (obr. 6.10). Pružina z pamäťovej zliatiny reaguje na zvýšenie teploty predĺžením (na pôvodnú dĺžku), ktorým spôsobí uzatvorenie ventilu. Pri znížení teploty ju skráti svojím silovým účinkom oporná pružina (vrátenie do deformovaného stavu).

6.2 Superplastické materiály

Superplastické materiály sú kryštalické materiály, vykazujúce za určitých, technicky využiteľných podmienok superplasticitu, t. j. schopnosť mimoriadne výraznej plastickej deformácie (ťažnosť rádovo 10^2 %), ktorá umožňuje aplikovať nové, progresívne technológie tvárnenia.

Pre stav superplasticity je charakteristické, že v závislosti napätia σ - rýchlosť deformácie $\dot{\epsilon}$

$$\sigma = K \cdot \dot{\epsilon}^m \quad . \quad (6.1)$$

Parameter rýchlostnej citlivosti napätia m je vysoký (K - konštanta závislá od materiálu a experimentálnych podmienok).

V súčasnosti poznáme dva druhy superplasticity:

1. vyvolanú jemnozrnnosťou (angl.: fine structure superplasticity, FSS) s exponentom $m = 0,5$;
2. vyvolanú vnútorným napätím (angl.: internal stress superplasticity, ISS) s exponentom $m \cong 1,0$.

Superplasticita vyvolaná jemnozrnnosťou. K tomuto javu dochádza u materiálov s rovnomerným jemným zrnom menším ako $10\ \mu\text{m}$ (ale často aj pod $1\ \mu\text{m}$) zvyčajne pri teplotách nad $0,4 \cdot T_t$. Správanie sa superplastického materiálu závisí ďalej od rýchlosti deformácie $\dot{\epsilon}$. Pri deformačných rýchlostiach rádove 10^{-4} až $10^{-2}\ \text{s}^{-1}$ je hodnota exponentu $m > 0,3$ a materiál je superplastický; pri deformačných rýchlostiach nižších alebo vyšších ako uvedený interval je $m < 0,2$, čo je hodnota typická pre bežné polykryštály a materiál pri nej nie je superplastický.

U čistých kovov je ťažko splniť súčasne požiadavky malej veľkosti zrna a vysokej teploty deformácie. Je známych niekoľko desiatok superplastických zliatin, rad z nich však neprekročil rámec laboratórnych pokusov, pretože požadovaná teplota deformácie je príliš vysoká, alebo požadovaná rýchlosť deformácie príliš nízka (pri bežných postupoch tvárnenia leží obvykle deformačná rýchlosť v intervale 10^{-1} až $10^0\ \text{s}^{-1}$). Podmienky, pri ktorých sú superplastické niektoré zliatiny, udáva tab. 6.2.

Tab. 6.2

Podmienky superplasticity vybraných zliatin

Zliatina	$\dot{\epsilon}$ [s^{-1}]	T [$^{\circ}\text{C}$]	A [ťažnosť]	σ_{max} [MPa]
ZnAl22	10^{-4}	200	800	85
	10^{-2}	200	2900	
AlMg32	$3 \cdot 10^{-2}$	400	360	280
AlCu33	$4 \cdot 10^{-4}$	520	300	40
TiAl6V4	$2 \cdot 10^{-4}$	950	320	35
SnPb38	$3 \cdot 10^{-4}$	20	1050	20

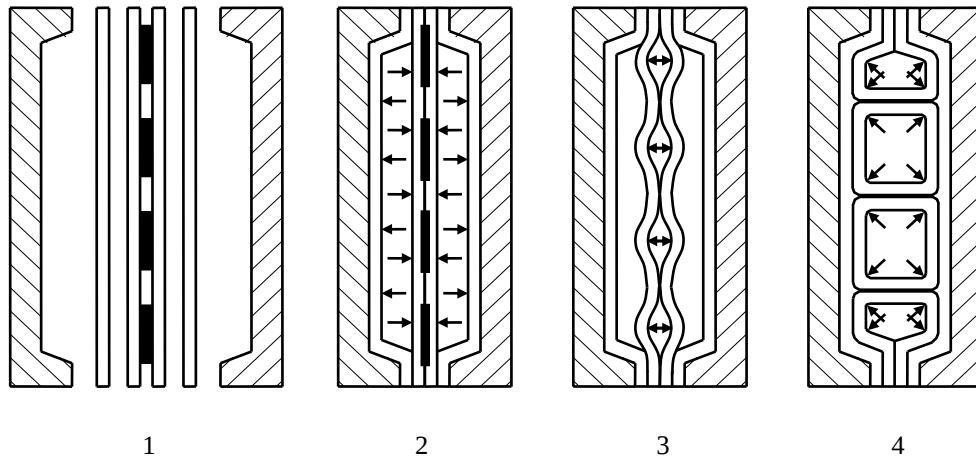
Pri superplastickom chovaní prevláda deformácia pokľzmi po hraniciach zrn. Migrácia hraníc zrn a sklz dislokácií v zrnách sa uplatňuje len

častočne. Poklzy po hraniciach zŕn sú hlavným mechanizmom deformácie vďaka veľmi rýchlemu zotavovaniu hraníc, ktoré absorbovali množstvo mriežkových dislokácií a sú v značne nerovnovážnom stave. Preto nie je deformácia sprevádzaná spevnením a má blízko k ideálnemu elastoplastickému chovaniu. Hlavným štruktúrnym parametrom vedúcim k prevahe poklzov po hraniciach zŕn je pochopiteľne čo najjemnejšie zŕno. Výrazná závislosť superplastického chovania od rýchlosti deformácie súvisí s rýchlosťou ozdravovania hraníc zŕn. V súlade s teplotnou závislosťou rýchlosti ozdravovacích procesov sa rýchlosť, pri ktorej dosahuje superplasticita maximum, pri vyššej teplote deformácie zvyšuje.

Z technologického hľadiska sú najvýhodnejšie čo najväčšie deformačné rýchlosti z intervalu reálneho pre superplasticitu, preto je výhodné, aby teploty superplastickej deformácie boli čo najnižšie. To je pravdepodobne jedným z dôvodov skutočnosti, že najviac doterajších aplikácií sa dotýka superplastických zliatin hliníka (pre Al je $0,4.T_t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Významné superplastické zliatiny sú najmä zliatiny Al-Mg s prísadou ďalšieho prvku (Cu, Zr, Mn, Cr), ktorá pozitívne ovplyvňuje zjemnenie zrna. Polykomponentné zliatiny s 5 - 10 % Mg dosahujú pri 20 °C pevnosť 300-350 MPa a pri tvárniacich teplotách 500 °C sú superplastické pri deformačných rýchlostiach blížiacich sa 10^{-2} s^{-1} (ťažnosť 700 %, niektoré zliatiny až nad 1000 %). Využívajú sa však i niektoré ocele (napr. jemnozrnná duplexná antikoročná ocel s 25 % Cr a 5 % Ni) a zliatiny titánu, pre ktoré sú teploty superplastickej deformácie ešte technologicky prístupné. Napr. známa zliatina TiAl6V4 sa superplasticky deformuje pri 900 °C.

Bolo pre ňu vyvinuté superplastické tvárnenie a difúzne spojenie (SDF/DB). Tento postup je schematicky znázornený na obr. 6.11. Ide o výrobu odľahčeného nosného profilu zo štyroch plechov (obr. 6.11-1) kombináciou lisovania (obr. 6.11-2) a tvárnenia tlakovým plynom (obr. 6.11-3). Difúzne spojenie (obr. 6.11-4) podporuje jednak jemnozrnnosť materiálu, jednak rozpustenie bariéry oxidov titánovej zliatiny pri technologickej teplote. Uvedený príklad ukazuje aplikačné možnosti superplastických materiálov z hľadiska využitia nových tvárniacich technológií. Schopnosť veľkých pretvorení pri nízkom pretvárnom napätí a odolnosť proti vzniku trhlín i proti šíreniu už existujúcich trhlín počas deformácie umožňuje výrobu veľmi členitých zápustkových výkovkov a hlbokých výťazkov v jednej operácii. Aplikujú sa aj upravené postupy z tvárnenia plastov. Vystačí sa s menšími výkonmi tvárniacich zariadení, ušetrí sa až 3/4 času na tvárnenie a zníži sa spotreba energie na ohrevy. Výrobky sú rozmerovo presné a majú

zlepšené tie vlastnosti, ktoré nepriamo závisia od veľkosti zrna: medza klzu a pevnosť (vrátane rovnomernejšieho vytvrdenia), húževnatosť a prechodová teplota. S obtiažnym šírením trhlín súvisí zvýšenie odolnosti proti únavovému porušeniu. Odolnosť proti tečeniu sa však naopak zhoršuje.



Obr. 6.11. Technologický postup superplastického tvárnenia a difúzneho spojenia (1 - východiskové polotovary, 2 - lisovanie, 3 - tvárnenie tlakovým plynom, 4 - difúzne spojenie)

Superplasticita vyvolaná vnútorným napätím. K tomuto javu dochádza u niektorých materiálov, ak je u nich indukované vysoké vnútorné napätie, pri ktorom sa superplastický materiál deformuje sklzovým mechanizmom aj pri pôsobení pomerne nízkeho vonkajšieho napätia. Ako už bolo uvedené, dosahuje u takýchto superplastických materiálov parameter rýchlostnej citlivosti napätia m hodnotu blízku jednej, čo zodpovedá podmienkam blízkeho viskóznemu správaniu.

Z viacerých spôsobov, ako vyvolať potrebnú úroveň vnútorných napätí hodno spomenúť predovšetkým:

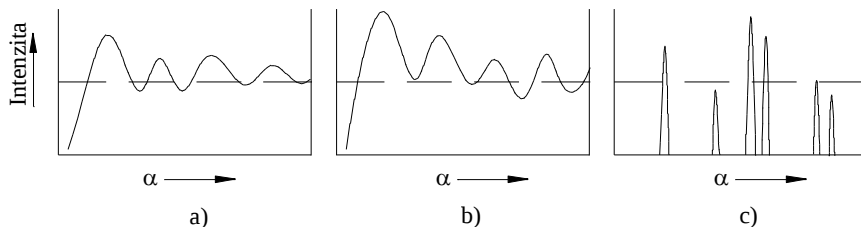
1. Vnútorné napätia vyvolané tepelným cyklovaním kompozitov, ktorých zložky majú odlišný koeficient tepelnej rozťažnosti. Napr. hliník spevnený 20 % vlákien SiC vykazuje ťažnosť 1400 %, ak je deformovaný pri cyklovaní medzi 100 a 450 °C s dĺžkou cyklu 100 s.

2. Vnútorne napätia vyvolané tepelným cyklovaním polykryštalických materiálov s výraznou anizotropiou koeficientu tepelnej rozťažnosti (materiály s inou ako kubickou mriežkou). Superplastické chovanie bolo v dôsledku uvedeného účinku pozorované napr. v polykryštalickom zinku a alfa uráne.

6.3 Materiály s amorfnou štruktúrou - kovové sklá

Kovové sklá sú materiály s amorfnou štruktúrou, ktorá bola získaná rýchlou solidifikáciou taveniny (kap. 2.3).

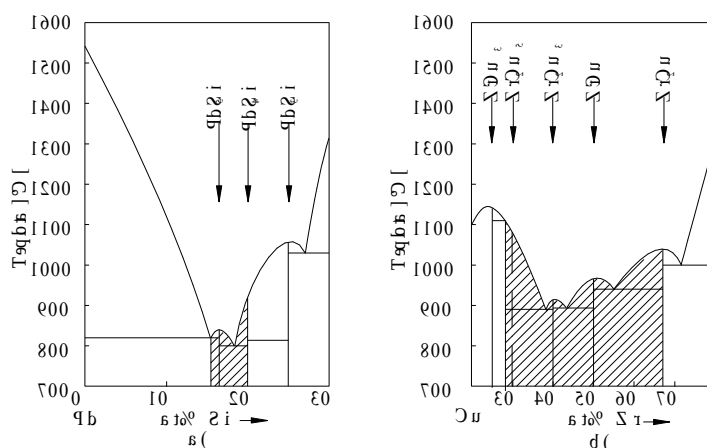
Požiadavky na chemické zloženie kovových skiel. Zo štruktúrnej charakteristiky pomocou iónovej mikroskopie amorfných zliatin vyplýva, že obecně tu neexistuje periodicitá v usporiadaní atómov, ale existujú iba slabé korelácie v atomárnom usporiadaní v intervale 0,8 až 2 nm. Vzdialenosti najbližších susedov nie sú presne definované a bývajú až o 5 % väčšie ako v kryštalických fázach (obr. 2.9 v kap. 2.3). Zo štruktúrnej difraktografickej analýzy vyplýva, že charakteristický difraktogram má prvý difrakčný vrchol difúzny (rozšírený), čo sa veľmi blíži k štruktúre kvapaliny (obr. 6.12). Merania hustoty však ukázali, že kovové sklá môžu mať veľmi tesné usporiadanie, ako napr. plošne centrovaná kubická mriežka, resp. tesne usporiadaná hexagonálna mriežka.



Obr. 6.12. Schéma difraktogramov pre a) kvapalinu, b) kovové sklo, c) polykryštály

Zliatiny vhodné pre tvorbu kovových skiel by mali byť tvorené z chemických prvkov, ktoré zabezpečia veľký rozdiel medzi teplotou topenia jednotlivých zložiek a teplotou likvidu v oblasti eutektika. Ich zastúpenie by malo byť blízke eutektickému zloženiu (obr. 6.13). Experimentálne práce ukázali, že pre dvojzložkové sústavy je najvýhodnejší pomer 80:20 prípadne 60:40 [14]. Viac ako dvojzložkové sústavy však vykazujú väčší sklon k tvorbe skiel a hlavne pri kombinácii kov - nekov.

Zloženie amorfných zliatin sa volí podľa špecifickej oblasti použitia. Ak ide o dosiahnutie vysokej pevnosti, tvrdosti a plasticity, tak chemická konštitúcia je obvykle založená na obsahu železa a tranzitných kovov. V prípade, že sa uprednostňuje odolnosť proti korózii, potom amorfné zliatiny sú konštituované na vyváženom obsahu železa, chrómu, niklu, fosforu a uhlíka. Veľmi významnou vlastnosťou kovových skiel sú ich magnetické vlastnosti. Sú vynikajúcimi magneticky mäkkými materiálmi, pričom si zachovávajú vysoké mechanické vlastnosti (napr. zliatina $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$).



Obr. 6.13. Príklad koncentračných pásiem pre tvorbu kovových skiel v binárnych sústavach
a) Pd-Si, b) Cu-Zr

V súčasnosti poznáme pomerne veľké množstvo zliatin, ktoré sú tvorené prechodovým (tranzitným) kovom a metaloidom (P1,2,3+M), prechodovým kovom a prvkami vzácnych zemín (P1,2,3+L , P+A), prechodovými kovmi a nekovmi (P1,2,3+N), ušľachtilými kovmi a prvkami vzácnych zemín, ale aj ušľachtilými kovmi a prechodovými kovmi (P1,2,3+P1,2,3) a kovmi a prechodovými kovmi [14, 15, 19, 119, 121, 125, 129]. Prehľadné rozdelenie jednotlivých prvkov je uvedené v periodickej sústave prvkov (tab. 6.3) a ich kombinácie pre tvorbu kovových skiel v tab. 6.4 [130, 131, 132]. Typické príklady niektorých skiel sú uvedené v tab. 6.5

Tab. 6.3

Rozdelenie chemických prvkov v periodickej sústave

Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb				Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	0
☼ 1 H ⊕	Legenda: ☼ - plyny ☼ - vzácne (inertné) plyny ◀ - nekovy ▢ - jednoduché kovy (alkalické) * - jednoduché kovy (kovy alkalických zemin) ☼ - jednoduché kovy ⇨ - prechodové kovy (tranzitné) ⬇ - polokovy (metaloidy) ✕ - ušľachtilé kovy																	☼ 2 He ⊕
▣ 3 Li ▢	☼ 4 Be *	Typ mriežky: □ - jednoduchá kubická ▣ - priestorovo centrovaná kubická ▢ - plošne centrovaná kubická ▲ - diamantová kubická ▣ - priestorovo centrovaná tetragonálna ◇ - ortorombická Δ - romboedrická ☼ hexagonálna tesne usporiadaná										☼ 5 B ◀	☼ 6 C ◀	☼ 7 N ⊕	□ 8 O ⊕	9 F ⊕	▣ 10 Ne ⊕	
▣ 11 Na ▢	☼ 12 Mg *	☼ 13 Al ☆	▲ 14 Si ⬇	□ 15 P ◀	◇ 16 S ◀	▣ 17 Cl ⊕	▣ 18 Ar ⊕	◇ 31 Ga ⊕	▲ 32 Ge ⬇	Δ 33 As ⬇	☼ 34 Se ◀	◇ 35 Br ◀	▣ 36 Kr ⊕					
▣ 19 K ▢	▣ 20 Ca *	☼ 21 Sc ⇨	☼ 22 Ti ⇨	▣ 23 V ⇨	▣ 24 Cr ⇨	□ 25 Mn ⇨	▣ 26 Fe ⇨	☼ 27 Co ⇨	▣ 28 Ni ⇨	▣ 29 Cu ⇨	☼ 30 Zn ⇨	▣ 49 In ⊕	▣ 50 Sn ⊕	Δ 51 Sb ⬇	☼ 52 Te ⬇	◇ 53 I ◀	▣ 54 Xe ⊕	
▣ 37 Rb ▢	▣ 38 Sr *	☼ 39 Y ⇨	☼ 40 Zr ⇨	▣ 41 Nb ⇨	▣ 42 Mo ⇨	43 Tc ⇨	☼ 44 Ru ⇨✕	▣ 45 Rh ⇨✕	▣ 46 Pd ⇨✕	▣ 47 Ag ⇨✕	☼ 48 Cd ⇨	▣ 81 Tl ⊕	▣ 82 Pb ⊕	Δ 83 Bi ⊕	□ 84 Po ⊕	85 At ◀	▣ 86 Rn ⊕	
▣ 5 Cs ▢	▣ 56 Ba *	☼ 57 La ☼⇨	☼ 72 Hf ⇨	▣ 73 Ta ⇨	▣ 74 W ⇨	☼ 75 Re ⇨	☼ 76 Os ⇨✕	▣ 77 Ir ⇨✕	▣ 78 Pt ⇨✕	▣ 79 Au ⇨✕	▣ 80 Hg ⇨							
▣ 87 Fr ▢	88 Ra *	89 Ac ☆⇨																
Lantanoidy ☼																		
Aktinoidy ☆																		
▣ 58 Ce ☆⇨	☼ 59 Pr ☆⇨	☼ 60 Nd ☆⇨	☼ 61 Pm ☆⇨	Δ 62 Sm ☆⇨	▣ 63 Eu ☆⇨	☼ 64 Gd ☆⇨	☼ 65 Tb ☆⇨	☼ 66 Dy ☆⇨	☼ 67 Ho ☆⇨	☼ 68 Er ☆⇨	☼ 69 Tm ☆⇨	▣ 70 Yb ☆⇨	☼ 71 Lu ☆⇨					
▣ 90 Th ☆⇨	▣ 91 Pa ☆⇨	◇ 92 U ☆⇨	93 Np ☆⇨	94 Pu ☆⇨	95 Am ☆⇨	96 Cm ☆⇨	97 Bk ☆⇨	98 Cf ☆⇨	99 Es ☆⇨	100 Fm ☆⇨	101 Md ☆⇨	102 No ☆⇨	103 Lr ☆⇨					

Tab. 6.4

Skupiny niektorých chemických prvkov pre tvorbu kovových skiel

Skupina	Chemické prvky
Jednoduché kovy K	Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Ga, In, Tl, Pb Bi, Po
Prechodové kovy P1	Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn
Prechodové kovy P2	Y, Zr, Nb, Mo, Te, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd
Prechodové kovy P3	La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg
Metaloidy M	Si, Ge, As, Sb, Te,
Nekovy N	B, C, P, S, Se, Br, I, At
Lantanoidy L	La, Ce, Nd, Sm
Aktinoidy A	Ac, U,

Tab. 6.5

Príklady kombinácie prvkov a chemického zloženia kovových skiel

Fe	Ni	Co	Iné
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	Ni ₈₂ B ₁₈	Co ₆₉ Si ₂₁ B ₁₀	Pd ₈₀ Si ₂₀
Fe ₅₉ Cr ₁₆ Mo ₁₀ C ₁₅	Ni ₄₀ Fe ₄₀ P ₁₄ B ₆	Co ₈₃ B ₁₇	Cu ₆₀ Cd ₄₀
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	Ni ₄₀ Fe ₄₀ P ₂₀	Co ₇₇ B ₂₃	Cu ₆₀ Zr ₄₀
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₂₀	Ni ₃₆ Fe ₃₂ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆	(Co ₈₀ Fe ₂₀) ₈₀ P ₁₇ Al ₃	Ca-Cu ₁₂₋₆₀
Fe ₃₂ Ni ₃₆ Cr ₁₄ P ₁₂ B ₆	Ni ₆₀ Fe ₂₀ B ₁₉ P ₁	Co ₇₀ Fe ₅ Si ₁₅ B ₁₀	Ca-Ag ₁₂₋₆₀
(Fe ₂₀ Co ₈₀) ₈₀ P ₁₇ Al ₃	Ni ₆₉ Cr ₆ B ₁₄ Si ₆	Co ₅₀ Mo ₄₀ B ₁₀	Ca-Al ₁₂₋₆₀
Fe ₇₅ P ₁₅ C ₁₀	Ni ₄₉ Fe ₂₉ P ₁₄ B ₆ Si ₂	Co ₇₀ Fe ₅ B ₁₀ Si ₁₅	Ca-Zn ₁₂₋₆₀
Fe ₂₀ Ni ₆₀ B ₁₉ P ₁	Ni ₄₀ Fe ₃₈ Mo ₄ B ₁₈	Co-Gd	Sr-Al ₁₂₋₆₀
Fe ₂₉ Ni ₄₉ P ₁₄ B ₆ Si ₂	Ni ₅₀ Pd ₄₀ Si ₁₀	Co-Sm	Ge-Al ₁₀₋₆₀
Fe ₄₂ Cr ₂₄ Mo ₁₆ C ₁₈	Ni-Dy		Nb-Ni
Fe ₄₂ Cr ₁₈ Mo ₁₆ W ₆ C ₁₈	Ni-Pd-P		Cu-Zn
Fe ₈₀ B ₂₀	Ni-Zr-Ti-Cu-Be		Au-Fe
Fe ₇₅ B ₂₅ Fe ₆₉ B ₁₀ Si ₂₁			
Fe ₆₀ Cr ₆ Mo ₆ B ₂₈			

Stabilita kovových skiel. Závažným momentom pre aplikáciu amorfných materiálov je ich stabilita, resp. parametre kryštalizácie amorfných materiálov. Kryštalizačné charakteristiky sú dané:

- teplotou kryštalizácie,
- dobou expozície pri danej teplote,
- rýchlosťou ohrevu.

Tab. 6.6

Niektoré vlastnosti vybraných typov kovových skiel

Zliatina	Tvrdosť [HV]	R _m [MPa]	E [GPa]	T _g [°C]
Pd ₈₀ Si ₂₀	320	1360	68	380
Cu ₆₀ Zr ₄₀	540	2000	76	480
Fe ₈₀ P ₁₃ C ₇	760	3100	124	420
Fe ₇₅ Si ₁₃ B ₁₂	910	3400	128	500
Fe ₅₉ Cr ₁₆ Mo ₁₀ C ₁₅	1010	3700	-	630
Ni ₇₅ Si ₈ B ₁₇	860	2700	105	460
Co ₇₅ Si ₁₅ B ₁₀	910	3000	106	490

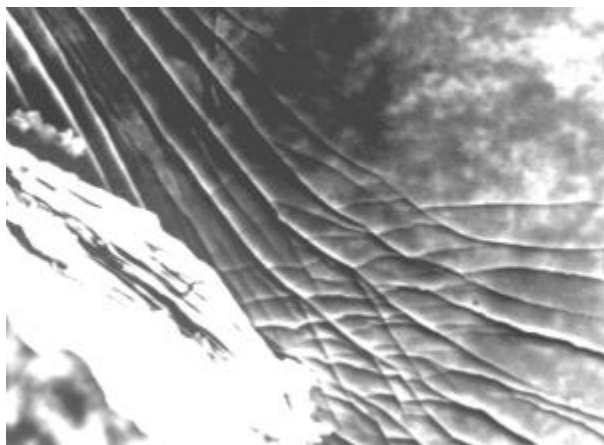
V mnohých prípadoch kryštalizácia prebieha progresívne pri postupnosti procesov od nerovnovážnych do rovnovážnych fáz. V závislosti od stavu amorfného kovu proces kryštalizácie sa môže uskutočniť jednou z troch uvedených reakcií [19]:

- Polymorfný mechanizmus - proces kryštalizácie amorfného materiálu prebieha bez koncentračnej zmeny pri vzniku presýtenej metastabilnej fázy, resp. i stabilného tuhého roztoku. Potom v presýtenej zliatine nastane precipitácia nových fáz a zároveň metastabilná zliatina fázovo transformuje vytvorením stabilných fáz.
- Primárna kryštalizácia - ide o proces kryštalizácie jednej zo stabilných fáz, ktorá má odlišné chemické zloženie od zloženia materiálu v amorfnom stave. Zostávajúca časť amorfnej matrice môže neskôr transformovať pri rovnakej, alebo zvýšenej teplote jedným z uvádzaných mechanizmov. Jemne rozptýlená primárna kryštalická fáza pôsobí ako nukleačné centrum pri kryštalizácii amorfnej matrice.
- Eutektická kryštalizácia - je to paralelný kryštalizačný proces dvoch fáz pri diskontinuálnej reakcii. Tento proces má najvyššiu úroveň hybnej

sily a môže prebiehať v celom koncentračnom rozsahu medzi dvoma stabilnými fázami. Uvedený proces prebieha pomalšie ako proces, pri ktorom nastáva vylúčenie dvoch fáz (pozri polymorfná fázová premena).

Mnohé vlastnosti kovových skiel sú zhodné s vlastnosťami kryštalických materiálov. Rozdiely sú iba tam, kde vlastnosti sú závislé od prítomnosti kryštalickej stavby a od orientácie kryštálov. Kryštalická štruktúra ovplyvňuje anizotropiu magnetických, elektrických, deformačných a mechanických vlastností. Anizotropia sa v kovových sklách neuplatňuje a prejavuje sa dosiahnutím vyššej úrovne izotropie všetkých vlastností.

Pri reakcii na pôsobenie vonkajšieho mechanického zaťaženia sily, (napríklad ťahového napätia), kovové sklá reagujú odlišne ako kryštalické kovy alebo konvenčné sklá vytvorené na báze SiO_2 . Kryštalické kovy sa deformujú pohybom porúch pozdĺž špecifických, jednoznačne definovaných sklzových rovín (obr. 6.14), čo vedie k rozvoju deformačného spevnenia (postupnému nárastu odolnosti proti zvyšujúcej sa deformácii). V kovových sklách však neexistujú sklzové systémy, a tým sa nemôže prejavovať výrazné deformačné spevnenie. Pri deformácii kovového skla sa deformačný proces uskutočňuje pod uhlom 45° proti pôsobiacemu napätiu [19]. Kovové sklá tiež vykazujú vysokú odolnosť proti radiačnému poškodeniu, aj po vysokej radiácii nedošlo u mnohých typov kovových skiel v matrici k detekovateľným štruktúrnym zmenám [15].

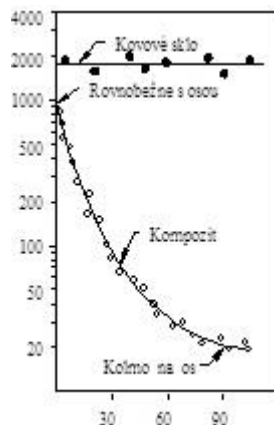


Obr. 6.14. Sklzné systémy na povrchu kovového skla $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{P}_{11}\text{C}_9$

Súhrnne možno konštatovať, že amorfné zliatiny vykazujú vysokú odolnosť proti korózii a experimentálne výsledky ukazujú, že v tomto smere dosahujú vynikajúce výsledky zliatiny legované chrómom a fosforom. Jednou z príčin tohto pozitívneho účinku je vznik nekryštalického povrchového pasivačného filmu na uvedených typoch amorfných kovov, ktorý je chemicky homogénny.

Mechanicko-metalurgické charakteristiky kovových skiel. Polykryštalické kovové materiály nedosahujú takú vysokú úroveň medze klzu ako kovové sklá, aj keď niektoré ocele majú porovnateľnú úroveň lomovej pevnosti [134]. Napríklad medza klzu kovového skla typu $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ prekračuje 3,6 GPa, pri tvrdosti HV okolo 1100 a vysokej odolnosti proti oteru. Deformačné spevnenie pri prekročení medze klzu je však veľmi malé, takže kovové sklá sú plasticky nestabilné pri ťahovom zaťažení, ale v ohybe, šmyku a tlaku kovové sklá znášajú veľké plastické deformácie. Pri skúšobných teplotách približne 70 % pod hodnotou tranzitnej teploty kovového skla (v K), je teplotná závislosť medze klzu zanedbateľne malá, takže aplikovateľnosť kovových skiel pri nízkych teplotách nevyvoláva závažnejšie problémy. Okrem malej závislosti medze klzu od teploty je malá aj závislosť medze klzu od rýchlosti deformácie, čo má vplyv na dobrú odolnosť proti rázovému zaťaženiu.

Z fyzikálneho hľadiska vysoká hodnota medze klzu kovových skiel súvisí s tým, že je v nich veľmi nízka mobilita dislokácií. Nízka mobilita dislokácií je zapríčinená vysokou neusporiadanosťou matičnej štruktúry a absenciou sklzových rovín. Podobne ako kovové sklá aj kremičité sklá dosahujú vysokú pevnosť, majú však nižšiu špecifickú hmotnosť a východzie materiály sú podstatne lacnejšie. Na druhej strane vykazujú veľmi nízku odolnosť proti rázovému namáhaniu a prakticky nulovú ťažnosť. Odolnosť proti rázovému namáhaniu najlepšie charakterizuje úroveň lomovej húževnatosti, ktorá zároveň charakterizuje odolnosť proti výskytu ostrých vrubov v danom materiáli. Porovnateľné údaje (tab. 6.7) ukazujú, že lomová húževnatosť kovových skiel je približne 30 až 40-krát vyššia ako majú kremičité sklá. Z tohto vyplýva, že kovové sklá majú podstatne vyššiu odolnosť proti vrubovým účinkom a krehkému porušeniu. Ďalšou prednosťou kovových skiel je, že v podmienkach rovinného zaťaženia vykazujú vysoko izotropné vlastnosti (obr. 6.15).



Obr.6.15. Izotropnosť vlastností kovových skiel

Tab. 6.7

Porovnanie pevnostných charakteristík kovových skiel s vybranými typmi ocelí
a kremičitého skla

Materiál	Medza klzu [MPa]	Lomová húževnatosť [MPa]	
		K_{IC}	K_{45}
$Fe_{46}Ni_{40}P_{14}B_6$	2413	9,3	40,7
$Fe_{80}B_{20}$	3620	12,1	46,2
$Fe_{60}Cr_6Mo_6B_{28}$	4482	-	-
CrMoV oceľ	1655	33,0	-
Marten. star. oceľ (18%Ni)	2000	38,5	-
Kordový drôt	2785	-	-
SiO_2 sklo	3448	0,33	-

Chemické zloženie, ktoré je výhodné pre výrobu kovových skiel je nevýhodné pre klasické kryštalické materiály vzhľadom na to, že v kryštalickom stave pri tom istom chemickom zložení majú veľmi nízku húževnatosť. Z toho vyplýva, že rozpad kovových skiel pri procese devitifikácie nutne vedie k zníženiu húževnatosti. Z toho dôvodu sa kovové sklá môžu využívať iba pri teplotách, ktoré sú nižšie ako je teplota zosklenia T_g a ktoré zabezpečia stabilitu amorfného stavu.

Vzhľadom na to, že kovové sklá majú vysokú pevnosť a vysokú biaxiálnu izotropiu, môžu sa výhodne využívať ako spevňujúce vlákna v kompozitných materiáloch. Dá sa predpokladať, že sa dosiahnu lepšie materiálové charakteristiky ako pri spevnení sklenenými, kovovými, uhlíkovými a podobnými vláknami. Určitým obmedzením pre aplikáciu týchto typov zložených materiálov je vyššia špecifická hmotnosť kovových skiel v porovnaní s vyššie uvádzanými typmi spevňujúcich vláknitých materiálov. Okrem vyššie uvádzanej relatívne vysokej úrovne lomovej húževnatosti kovových skiel a tým i veľmi dobrej odolnosti proti porušeniu vyvolávaného povrchovými defektmi, tento typ materiálov je predurčený ako nádejný spevňujúci materiál pri zložených materiáloch.

Korózne charakteristiky kovových skiel. Významnou charakteristikou kovových skiel je ich vysoká odolnosť proti koróznym účinkom prostredia. Na povrchu kovových skiel sa vytvára tenký homogénny ochranný oxidický film, ktorý je veľmi rezistentný proti účinkom korózie, menovite v prostrediach obsahujúcich chloridy. Chróm v kovových sklách podporuje tvorbu ochranného filmu, ktorý pozostáva z oxihydroxidu chrómu. Takéto filmy vytvárajú podstatne účinnejšiu ochranu, ako filmy vznikajúce na polykryštalických koróziivzdorných oceliach. Rozhodujúcim faktorom je zrejme absencia hraníc zŕn v kovových sklách. Pri polykryštalických materiáloch v oblasti hraníc zŕn sa tvoria diskontinuity ochranného filmu a navyše sa tu superponuje účinok škodlivých prímies na hraniciach zŕn. Odolnosť proti korózii zvyšuje aj nepravidelnosť štruktúry kovových skiel, ktorá podporuje nukleáciu oxidov a pomerne vysoká koncentrácia metaloidov, ktoré podporujú vznik sklovitej štruktúry oxidov. Súčasným pôsobením týchto faktorov vytvorí sa silnejšia a stabilnejšia ochranná vrstva oxidického filmu oproti konvenčným kryštalickým materiálom. Porovnanie koróznej odolnosti kovového skla a polykryštalických ocelí vidieť v tab. 6.8. Vzhľadom na vysokú odolnosť proti účinku roztokov chloridov, resp. H_2SO_4 a vysokú oteruvzdornosť kovové sklá sú veľmi perspektívne pre použitie na podmorské káble, chemické filtre, elektródy a reaktory v chemickom priemysle.

Tab. 6.8

Úbytky hodnotených materiálov v 6 % roztoku FeCl_3 po 20 h expozície [15]

Materiál	Chemické zloženie [hm. %]	Hmotnostný úbytok [%]
Koróziivzdorná feritická oceľ	Fe18Cr	87
Austenitická oceľ	Fe18Cr9Ni	6
Austenitická oceľ	Fe18Cr11Ni2Mo	1.5
Kovové sklo	Fe45Ni14Cr6B	nemerateľný

Magnetické vlastnosti kovových skiel. Všeobecne platí, že magneticky tvrdé materiály majú aj vysokú tvrdosť, resp. pevnosť. Naproti tomu kovové sklá na báze Fe, Ni a Co, aj keď majú vysokú pevnosť a tvrdosť sú charakterizované veľmi ľahkou magnetizáciou už v magnetickom poli 80 Am^{-1} . Magnetizácia kovových skiel je podstatne ľahšia ako magnetizácia, doteraz všeobecne uznávaných mimoriadne mäkkých materiálov, zliatin typu Permalloy. V konvenčných materiáloch, na dosiahnutie vyššej účinnosti magnetizácie, je nutné dôkladným žiňaním znížiť hustotu štruktúrnych defektov aby sa zabránilo ich interakcii s magnetickými doménami. Touto úpravou možno dosiahnuť určité magnetické zmäkčenie, ale za cenu zníženia úrovne mechanických vlastností. Ľahká magnetizácia kovových skiel súvisí s veľmi vysokou mobilitou stien magnetických domén v matrici. Vysoká pohyblivosť magnetických domén v kovových sklách je daná tým, že v ich štruktúre nie sú prekážky pohybu stien ako sú hranice zŕn a materiál má vysokú izotropiu vlastností. Kovové sklá majú v porovnaní s klasickými kryštalickými zlatinami podstatne vyšší elektrický odpor. Vysoký elektrický odpor tlmi vznik vírivých prúdov a z toho vyplývajú nízke wattové straty v striedavých magnetických poliach [14]. V tab. 6.9 sú porovnané dva typy 15kVA transformátorov jeden s magnetickým obvodom z kremíkovej ocele a druhý z kovového skla.

Ďalšou prednosťou pri aplikácii kovových skiel sú ich vysoké pevnostné charakteristiky, ktoré výrazne obmedzujú opotrebovanie oterom (kontaktné snímače, magnetofónové hlavičky atď.). Kovové sklá vykazujú tiež vysokú rýchlosť šírenia akustických vĺn a nemožno zanedbať ani vynikajúci cloniaci účinok kovových skiel pre magnetické polia (v porovnaní so

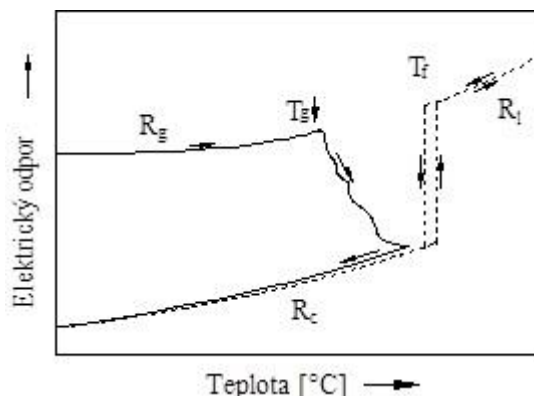
zliatinou permalloyového typu je rádovo vyšší v rozmedzí intenzity magnetického poľa 0,1 až 10 Am⁻²).

Tab. 6.9

Porovnanie výkonových strát dvoch 15 kVA transformátorov [15]

Parameter	Kremíková oceľ	Kovové sklo
Prúd [A]	2,5	0,12
Wattové straty [W]	112	14
Strata v medi [W]	210	166
Celková strata [W]	322	180
Úspora energie [kWh/rok]	0	1250
Teplota [°C]	100	70

Devitrifikácia (odsklenie) kovových skiel. Používanie technológie výroby kovových skiel ako procesu priamej výroby tenkých amorfných pásikov, bol impulzom i pre širší rozvoj tejto techniky pri priamej výrobe tenkých pásov ako procesu plynulého odlievania a ďalšieho rozvinutia procesov tvárnenia z taveniny. Výroba tenkých amorfných pásov kovového skla bola predchodcom nových typov polykryštalických materiálov, menovite materiálov ktoré charakterizuje mikro- a nanokryštalická štruktúra. Pri ohreve kovového skla nad teplotu T_g dochádza k jeho rozpadu (devitrifikácii - odskleniu) a v niektorých prípadoch získa štruktúru s mimoriadne jemným zrnom. Devitrifikácia je nevratný proces, pri ktorom sa nevratne menia mechanické, fyzikálne aj fyzikálnochemické vlastnosti. Proces devitrifikácie možno sledovať meraním elektrického odporu, ktorý pomerne dobre sleduje celý proces. Pomocou priebehu $R = f(T)$ možno hodnotiť a riadiť kinetiku devitrifikačného procesu (obr. 6.16). Materiály, odvodené z kovových skiel ich devitrifikáciou, boli nazvané "devitrium" [134]. Vykazujú technicky zaujímavé vlastnosti ako je veľmi vysoká tvrdosť pri vyšších teplotách, vysoká oteruvzdornosť, koróziivzdornosť a oxidačná odolnosť. Ak sú tieto materiály napríklad aplikované pri výrobe rezných nástrojov, tak vykazujú podstatne vyššie úžitkové vlastnosti ako rýchlorezné ocele. Prednosťou tohto typu materiálov je, že je možné vynikajúce vlastnosti dosiahnuť bez dodatočného nákladného legovania prísadami ako je kobalt, volfrám a chróm.



Obr. 6.16. Zmena elektrického odporu kovového skla typu $\text{Fe}_{50}\text{Ni}_{30}\text{P}_{11}\text{C}_9$ v závislosti od teploty

Do danej skupiny materiálov patria nové typy magneticky tvrdých materiálov odvodených od kovových skiel pri použití špecifických podmienok ochladzovania. V zliatine Nd-Fe sa koercitívna sila zvyšuje pri použití zníženej rýchlosti ochladzovania až na hodnotu 600 kAm^{-1} . Zvolená optimalizovaná kaliaca rýchlosť dáva predpoklady pre dosiahnutie potrebnej "relaxácie" amorfnej štruktúry, pri ktorej sa dosahuje jemnozrnnosť okolo $5,0 \mu\text{m}$.

6.4 Nanokryštalické materiály

Nanokryštalické materiály patria medzi materiály, ktoré podobne ako kovové sklá vykazujú nové vlastnosti alebo ktorých vlastnosti sa výrazne odlišujú od vlastností tradične používaných materiálov. Nanokryštalické materiály sú jednofázové alebo viacfázové polykryštály, ktorých priemerná veľkosť zrna je niekoľko nanometrov (1 až 10 nm). Zníženie veľkosti zrna spôsobuje zvýšenie objemového podielu hraníc zŕn. Bežne používané polykryštalické materiály majú veľkosť zrna $\geq 1 \mu\text{m}$. Objemový podiel hraníc zŕn je zanedbateľný ($\leq 10^{-2} \%$). V materiáloch ktoré majú veľkosť zrna okolo 100nm, hranice zŕn tvoria 1 až 3 % objemu, pričom v polykryštáloch s veľkosťou zrna okolo 10 nm objemový podiel hraníc zŕn

vzrastie až na 30 %. Ak vezmeme do úvahy priemernú veľkosť zrna v nanokryštáloch okolo 5 nm (a hrúbku hraníc zŕn okolo 0,5 až 1 nm), zistíme, že približne 50 % objemu materiálu pripadá na hranice zŕn, resp. na fázové rozhrania. Hustota hraníc zŕn a medzifázových rozhraní v nanokryštalickom materiáli dosahuje potom hodnoty okolo 10^{19} cm^{-3} [135]. Z toho vyplýva, že vlastnosti nanokryštalických materiálov sa budú líšiť od kryštalických, ale aj od amorfných materiálov.

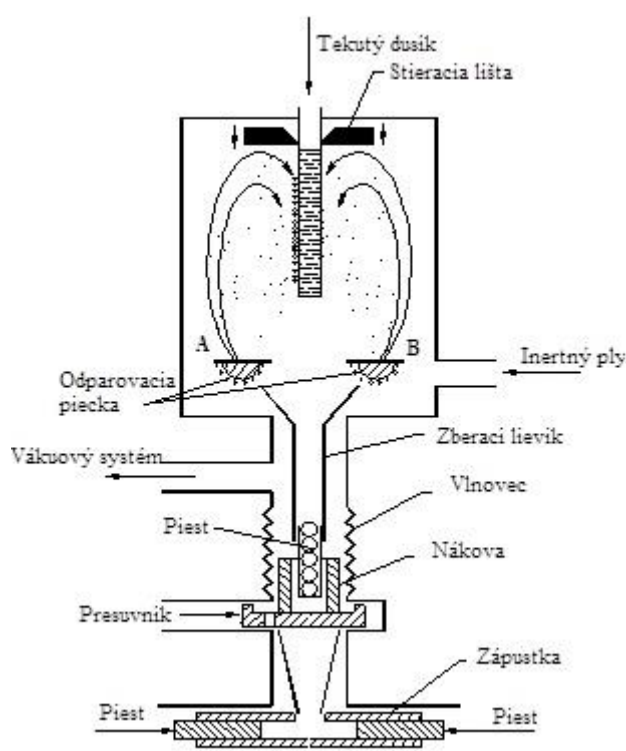
Pevná kryštalická látka je charakterizovaná pravidelným periodicky sa opakujúcim usporiadaním atómov (iónov, štruktúrnych jednotiek) v priestore. Toto usporiadanie na dlhú vzdialenosť sa líši od usporiadania na krátku vzdialenosť, ktoré je charakteristické pre amorfnú látku. Sklá majú atómy usporiadané na krátku vzdialenosť (rádovo rovnú medziatómovej vzdialenosti), t. j. niekoľko desiatín nm, a tým sa štruktúrne podobajú kvapalinám. Z hľadiska usporiadania atómov môžeme nanokryštalické materiály zaradiť medzi kryštalické látky a sklá [136, 137, 138, 139].

Príprava nanokryštalických materiálov nie je jednoduchá, najmä ak chceme mať objemové a nielen práškové vzorky alebo tenké vrstvy. Na syntézu kovov a keramik sa veľmi často využíva metóda založená na kondenzácii atómov z plynnej fázy, tvorbe ich zhlukov (klasterov) a na spájaní týchto klasterov. Klastery sú komplexné zlúčeniny, v ktorých sú navzájom viazané tri, prípadne viac atómov kovu. Názov je fonetický prepis anglického slova *clusters* – *strapec, chumáč, roj*. Klastery vytvárajú aj niektoré tranzitné kovy (Ni, Re, Mo) [132].

Postup prípravy objemových vzoriek nanokryštalických látok môžeme popísať pomocou schémy na obr. 6.17, kde je znázornená typická aparátúra pre syntézu nanokryštálov metódou kondenzácie atómov z plynnej fázy [138, 140, 141]. Zariadenie sa skladá z vysokovákuovej komory zariadenej na prípravu klasterov a zo zariadenia na syntézu (kompaktáciu, spájanie) klasterov.

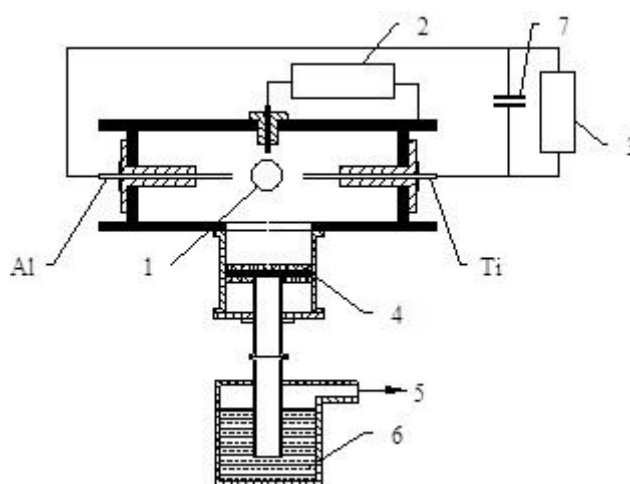
Komora, v ktorej sú odporovo ohrievané zdroje materiálu a uzavretá trubica naplnená kvapalným dusíkom, sa najskôr turbomolekulárnou vývevou vyčerpá na vysoké vákuum (nižšie ako 10^{-6} Pa), a potom sa naplní vysoko čistým inertným plynom s tlakom niekoľko kPa. Obvykle sa používa hélium, ale na prípravu niektorých špeciálnych materiálov, napr. keramických nanokryštálov, je možné použiť i iný plyn, príp. zmes plynov. Materiál, z ktorého chceme pripraviť nanokryštalické vzorky, sa v zdrojoch ohreje na takú vysokú teplotu, že sa vyparuje. Atómy plynu materiálu sa zrážajú s atómami inertného plynu, strácajú tak svoju kinetickú energiu

a kondenzujú v blízkosti zdroja, kde vzniká presýtená oblasť. Vytvoria sa atómové klustery s veľkosťou 1 až 15 nm. Veľkosť klusterov i ich počet je určená druhom a tlakom napusteného plynu a rýchlosťou vyparovania materiálu [142]. V dôsledku tepelného prúdenia (konvekcie) v inertnom plyne sa atómové klustery usadia vo forme prášku na povrchu rúrky naplnenej kvapalným dusíkom. Rúrka sa môže otáčať a okrem konvekcie môže vynútiť tok plynu a urýchliť prenos klusterov na rúrku (môže sa tým znížiť veľkosť klusterov). Väčšina klusterov bude mať rovnakú veľkosť. Inertný plyn sa potom vyčerpá a obnoví sa opäť vysoké vákuum. Atómové klustery usadené na povrchu rúrky sa pomocou teflonovej škrabky zhrabnú cez lievik do zariadenia pre spájanie klusterov do objemovej vzorky. Je to vlastne valec s piestom, v ktorom sa klustery pri izbovej teplote stačia tlakom 1 až 5 GPa. Vytvoria sa tak kompaktné vzorky v tvare disku s priemerom 8 až 9 mm a hrúbkou 0,1 až 0,5 mm. Vytvorené nanokryštalické vzorky majú hmotnosť niekoľkých mg.



Obr. 6.17. Schéma zariadenia na prípravu a syntézu nanokryštalických materiálov [135, 142]

Na odparovanie materiálu sa používa ako zdroj tepla odporová pec. Môžu však byť použité i iné spôsoby vytvárania atómových klasterov, napr. pomocou vysokoenergetických zväzkov iónov alebo molekúl plynov, či vysokovýkonných impulzných laserov [143, 144, 145, 146]. Schéma iného zariadenia na prípravu nanomateriálov je na obr. 6.18. Opísaná metóda syntézy nanokryštalických vzoriek je veľmi vhodná nielen pre kovy a zliatiny, ale aj pre polovodičové a keramické materiály a intermetalické zlúčeniny. Metóda je vhodná i pre syntézu nových multikomponentných kompozitných materiálov s nanoštruktúrou (nanoštruktúra - mikroštruktúra so štruktúrnymi zložkami s rozmermi nanometrov).



Obr. 6.18. Schéma zariadenia pre prípravu nanomateriálov vysokoenergetickým výbojom [143] (1, 2-zapaľovacia elektróda, 3-zdroj napätia, 4-filter, 5-vákuum, 6-kvapalinový filter, 7- kondenzátor)

V ostatnej dobe sa na prípravu nanokryštalických materiálov, hlavne zliatin, používa metóda mechanického legovania [147, 148, 149, 150, 151]. Princíp metódy môžeme popísať takto: základným materiálom na mechanické legovanie sú prášky, rozomleté častice kovov pripravené v určitom pomere a spojené vhodným chemickým činidlom. Prášky sa vložia do guľového mlyna. Tam sa častice dostanú medzi oceľové gule, ktoré sa rýchlo otáčajú a narážajú na seba. Častice materiálov sú nárazmi navzájom spájané (zlisovávané) a zároveň sa plastickou deformáciou spevňujú. Väčšie práškové častice sa nielen postupne spevňujú, ale po dosiahnutí určitého stupňa spevnenia aj lámu (rozdrobujú). Ak sa vytvoria v mlyne vhodné

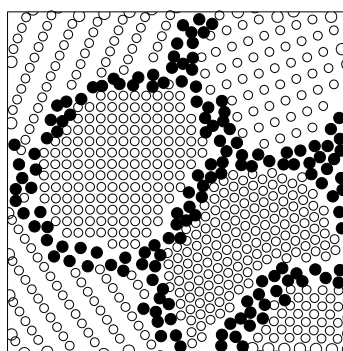
podmienky, ustáli sa dynamická rovnováha medzi mechanickým spájaním a drvením a výsledná priemerná veľkosť častíc „legovaného“ prášku zostáva prakticky konštantná. Toto mechanické legovanie sa dá použiť aj na prípravu jemne disperzne spevnených zliatin. Prášky pripravené mechanickým legovaním sa ďalej upravujú lisovaním pri vysokých teplotách.

Polovodiče – napr. Si, Ge – sa na prípravu nanokryšálov používa chemický transport v nízkotlakovej plazme vodíka [135]. V súčasnosti sa začínajú pripravovať nanokryštalické kovové zliatiny kryštalizáciou (devitrifikáciou) amorfných zliatin (kap. 6.3) [152, 153].

Štruktúrne charakteristiky nanokryštalov. Mikroštruktúra nanokryštalických materiálov, predovšetkým veľkosť zrna, distribúcia veľkosti zŕn, hrúbka hraníc zŕn, bola určovaná pozorovaním transmisným elektrónovým mikroskopom v tmavom poli a pozorovaním v elektrónovom mikroskope s vysokým rozlíšením [135]. Využíva sa aj malouhlový rozptyl röntgenových lúčov a neutrónov [135]. Všetky štruktúrne pozorovania naznačujú, že nanokryštalický materiál je zložený z dvoch zložiek: kryštalických zŕn a hraníc zŕn (resp. medzifázových rozhraní). Veľkosť zŕn je menšia ako 10 nm a hrúbka hraníc zŕn je medzi 0,5 až 1 nm [154]. Objemové podiely oboch zložiek (t. j. „kryštalické“ zložky a „hraničné“ zložky) sa teda príliš nelíšia. Počet atómov umiestnených v zrnách je prakticky rovnaký ako počet atómov umiestnených v hraniciach zŕn. Jednotlivé zrná majú rôznu kryštalografickú orientáciu, a preto i usporiadanie atómov v jadrách hraníc sa líši od hranice k hranici. Pritom stredná hustota atómov v hraniciach zŕn je priemerne o 10 až 30 % nižšia ako stredná hustota atómov vo vnútri zŕn v závislosti od typu chemickej väzby. Vzdialenosti atómov v hraniciach zŕn sú rôzne v rôznych hraniciach a na rôznych miestach tej istej hranice [142].

Ak použijeme pre atómy model tuhých gulí, môžeme vyššie opísanú štruktúru nanokryštalických materiálov znázorniť schematicky tak, ako je uvedené na obr. 6.19, zároveň sa predpokladá, že všetky atómy sú chemicky identické. Konfigurácia najbližších susedov vo vnútri zrna zodpovedá usporiadaniu atómov v kryštálovej mriežke. Pokiaľ sa materiál skladá z jedného druhu atómov, je usporiadanie týchto atómov (kryštalografická štruktúra) rovnaké vo všetkých zrnách, z ktorých je materiál tvorený. Kryštalografická orientácia jednotlivých zŕn sa však líši. A práve rozdielnosť orientácie dvoch susedných zŕn je jedným z parametrov, ktoré ovplyvňujú usporiadanie atómov v hraniciach zŕn. Ak má nanokryštalický

materiál v 1 cm^3 okolo 10^{19} hraníc zŕn, potom „hraničná“ zložka obsahuje viac ako 10^{19} rozdielnych usporiadaní atómov. V žiadnom prípade však medzi všetkými možnými atómovými usporiadaniami nie je žiadne usporiadanie preferované. Štruktúra atómov v hraniciach zŕn nevykazuje teda usporiadanie na krátku vzdialenosť. To však neznamená, že hranice zŕn sú neusporiadané. Každá hranica má dvojrozmerné usporiadanú štruktúru, avšak periodicita tejto štruktúry a medziatómové vlastnosti sa líšia od hranice k hranici. Podrobnejšie vyšetrenie atómovej štruktúry nanokryštálov pomocou röntgenovej difrakcie a počítačového modelovania [141, 142] ukázalo, že hranice zŕn nevykazujú usporiadanie na krátku vzdialenosť, ako v kovových sklách.



Obr. 6.19. Model atómovej štruktúry nanokryštalických materiálov (prázdne krúžky predstavujú usporiadanie v nanozrnách s rôznou kryštalografickou orientáciou, plné krúžky predstavujú usporiadanie na hraniciach)

Vlastnosti nanokryštalických materiálov. Atómová štruktúra a mikroštruktúra nanokryštalických látok sa líši od štruktúry skiel aj od polykryštalických materiálov. Z toho potom vyplýva, že aj vlastnosti nanokryštalických materiálov ktoré závisia od štruktúry, sa budú líšiť od vlastností v amorfnom alebo kryštalickom stave.

Hustota a difúzia. Hustota nanokryštalických materiálov je nižšia ako majú ich monokryštalické formy. Pre kovové sústavy má hustota nanokryštálov hodnotu okolo 70 % - 90 % hustoty monokryštálov. Hustota keramických materiálov závisí od teploty sintrovania (spekania). Čím je vyššia teplota sintrovania, tým vyššia je aj hustota nanokryštálov. S rastúcou teplotou sintrovania však rastie aj veľkosť zrna.

Merania na nanokryštáloch medi [155] ukázali, že dochádza k enormnému zvýšeniu samodifúzie. Koeficient difúzie D_n pre nanokryštály (veľkosti zrna okolo 8 nm) je pri izbovej teplote 10^{19} -krát vyšší ako koeficient samodifúzie v monokryštáloch. Koeficient difúzie D_n pre nanokryštály je 100 až 1000 násobne vyšší ako koeficient meraný v bežných polykryštáloch medi. Pre porovnanie sú v tab. 6.10 uvedené hodnoty koeficientov difúzie medi v jednotkách m^2s^{-1} pre nanokryštály D_n , po hraniciach zŕn D_h (merané na bikryštáloch, šírka hranice delta je uvažovaná 1 nm) a pre mriežku D_m .

Tab. 6.10

Koeficienty difúzie pre rôzne štruktúrne stavy medi

Teplota [K]	D_n	D_h	D_m
293	$2,6 \times 10^{-20}$	$4,8 \times 10^{-24}$	4×10^{-40}
353	$2,0 \times 10^{-18}$	$6,2 \times 10^{-21}$	2×10^{-34}
393	$1,8 \times 10^{-17}$	$2,2 \times 10^{-19}$	2×10^{-31}

Toto výrazné zvýšenie difuzivity možno vysvetliť tým, že hustota hraníc zŕn v nanokryštáloch je omnoho vyššia ako v bežných polykryštáloch a že samotná štruktúra hraníc zŕn nanokryštálov sa podstatne líši od štruktúry hraníc zŕn polykryštálov. Zvýšenie difuzivity pozdĺž hraníc zŕn v nanokryštáloch spôsobuje omnoho nižšia koncentrácia prímеси v hraniciach zŕn nanokryštálov oproti bežným polykryštálom, a to predovšetkým v dôsledku odlišnej prípravy oboch štruktúr. Z toho vyplýva, že zmenou usporiadania atómov pri prechode k nanokryštalickému stavu môže dôjsť aj k zmene chemického potenciálu a tak aj k zvýšeniu rozpustnosti prvku A v matici prvku B. (napr. že vodík v nanokryštalickom paládiu má medzu rozpustnosti viac ako 100-násobne vyššiu ako v monokryštáloch Pd [154] a bizmut, ktorého rozpustnosť v kryštalickej medi pri 100 °C je menšia ako 10^{-4} %, sa rozpúšťa v nanokryštalickej medi až takmer do 4 % čo je 10 000 násobné zvýšenie rozpustnosti [155, 156]. Príklad zmeny koeficientov samodifúzie v závislosti od systému štruktúry je pre meď uvedený v tab. 6.11.

Magnetické vlastnosti. Polykryštalické vzorky feromagnetických látok sú zložené z malých magnetických oblastí, magnetických domén, v ktorých je lokálna magnetizácia nasýtená [135]. V nanokryštalických vzorkách doménová štruktúra tohto typu nebola zistená [157]. V prípade nanomateriálov sa každé zrno môže považovať za feromagnetickú doménu.

Orientácia magnetizácie v susedných zrnách je určovaná kryštalovou anizotropiou a vzájomnou magnetickou interakciou dvoch susedných zrn. Vzhľadom na to, že kryštalit (kryštalit – kryštalický útvar bez presného ohraničenia od nekryštalického usporiadania) vykazujú magnetickú anizotropiu a sú kryštalograficky náhodne orientované, nedochádza ku korelácii na veľkú vzdialenosť, a teda ani k tvorbe väčších magnetických domén. Lokálna magnetizácia sa mení v nanometrickom rozsahu.

Tab. 6.11

Koeficienty samodifúzie v medi pri teplote 393 K

Štruktúra	D_0 [m^2s^{-1}]	U_{SD} [eV]	D [m^2s^{-1}]
nanokryštály	3×10^{-9}	0,64	$1,8 \times 10^{-17}$
hranice zrn	1×10^{-5}	2,08	$1,7 \times 10^{-19}$
mriežka	2×10^{-5}	2,04	$1,3 \times 10^{-31}$
D_0 – frekvenčný faktor, U_{SD} – energia samodifúzie, D – koeficient difúzie			

Mechanické vlastnosti. Elasticke moduly – Youngov modul E a modul pružnosti v šmyku G – sú v nanokryštalických kovových materiáloch približne o tretinu nižšie ako majú polykryštály, pričom v nanokryštáloch iónových kryštálov a keramik majú elasticke moduly hodnoty až o 50 % (v niektorých prípadoch i viac) nižšiu ako v polykryštáloch s veľkým zrnom. Pre ilustráciu sú v tab. 6.12 uvedené hodnoty modulov pre Pd a CaF_2 .

Tab. 6.12

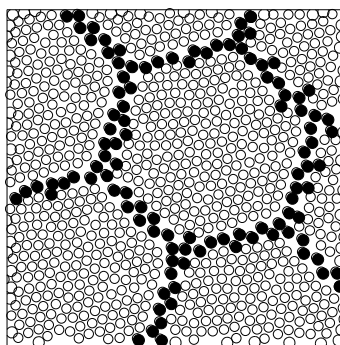
Moduly pružnosti pre Pd a CaF_2

Štruktúra	G [GPa]	E [GPa]	Štruktúra	G [GPa]	E [GPa]
nanokryštály Pd	32 – 35	88	nanokryštály CaF_2	19	38
polykryštály Pd	43	123	polykryštály CaF_2	42	111

Zníženie hodnôt elasticých modulov sa dá vysvetliť predpokladom, že medziatómový potenciál je rovnaký pre dokonalú mriežku aj pre hranice zrn (hraničné oblasti), ale stredná vzdialenosť medzi atómami v hraniciach zrn nanokryštálov je väčšia ako v mriežke. Nemožno však vylúčiť, že sa mení aj medziatómový potenciál v hraniciach zrn nanokryštalických materiálov. Doterajšie experimenty neumožňujú podrobnejší rozbor. Pevnosť

nanokryštalických vzoriek je ovplyvnená nedokonalosťami povrchu, ktoré vznikajú pri príprave (kompaktácii) vzoriek. Mechanizmus, ktorý rozhoduje o spevnení nanokryštálov nie je jasný. Je pravdepodobné, že dochádza k obmedzeniu dislokačnej aktivity (generácii aj pohyblivosti) prítomnosťou veľkého množstva hraníc zŕn. Na druhej strane však z doterajších výsledkov vyplýva, že nanokryštalické keramické materiály napr. TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , sú tvarovateľné a plastická deformácia dosahuje hodnoty nad 100 % [158, 159, 160]. Z toho vyplýva, že zjemňovanie zrna spôsobuje zvýšenie plasticity krehkých keramických materiálov (predĺženie dosahuje až 800 %) [161].

Nanozliatiny. Kondenzáciou z plynnej fázy sa dajú pripraviť aj tzv. „nanokryštalické zliatiny“ [162]. Ide vlastne o materiál, ktorý sa skladá z nanokryštálov (kryštalitov), pričom sa kryštality líšia orientáciou aj chemickým zložením. Na hraniciach zŕn môže dochádzať k vytvoreniu tuhých roztokov a to často i látok, v ktorých nie je rozpustnosť ani v kvapalnej fáze napr. zliatiny Ag-Fe a Cu-Fe ($\text{Ag}_{30}\text{Fe}_{70}$) [141]. Pomocou Mössbauerovej spektroskopie (slúži na skúmanie štruktúry molekúl, defektov kryštalografickej mriežky a pod..) sa zistilo, že okrem zŕn Fe_α s kubickou priestorovo centrovanou mriežkou a Ag s kubickou plošne centrovanou mriežkou existuje tuhý roztok Ag-Fe v oblasti medzifázového rozhrania Ag/Fe a v oblastiach hraníc zŕn Fe/Fe a Ag/Ag. Túto metódu prípravy nanomateriálov môžeme využiť aj na dopovanie hranice zŕn, napr. pridaním Bi do Fe alebo Cu, a na prípravu intermetalických zlúčenín.



Obr. 6.20. Model atómovej štruktúry nanoskiel (prázdne krúžky predstavujú usporiadanie v nanozrnách skla, plné krúžky predstavujú usporiadanie na hraniciach)

Na prípravu nanokryštalických zliatin sa môže použiť aj metóda mechanického legovania. V poslednom čase sa využíva táto metóda na prípravu jemne disperzne spevnených zliatin, ktoré majú široké praktické použitie. Takto bola pripravená zliatina Ni-Cr disperzne spevnená časticami Y_2O_3 , ktoré bránia zotaveniu a rekryštalizácii. Mechanickým legovaním sa dajú pripraviť aj také zliatiny, ktoré nemožno bežným spôsobom – legovaním do taveniny vôbec vyrobiť. Ako príklad je možné uviesť zliatinu Ti-Mg [151], ktorá vytvára tuhý roztok (6 at % Mg) s metastabilnou kubickou plošne centrovanou štruktúrou. Mechanickým legovaním môžeme získať zliatiny s omnoho vyšším obsahom prímiesí ako je medza rozpustnosti.

Nanosklá. Gleiter a spolupracovníci [163] navrhujú vytvoriť nanosklá použitím metódy kondenzácie z plynnej fázy. Pri použití rovnakého zariadenia ako na obr. 6.18 by sa veľmi rýchlym ochladením miesto nanokryštalických zhlukov pripravili čiastočky s veľkosťou nanometrov so sklovitou štruktúrou. Ich kompaktizáciou by sa dala vytvoriť „masívna“ vzorka, ktorá by miesto kryštalických zŕn mala zrná amorfné (obr. 6.20). Vznikla by tak pevná látka, kde veľká časť objemu by bola neusporiadaná. Oblasť medzi dvoma sklenenými zrnami by sa štruktúrne i chemicky líšila od vnútrozrnej oblasti. Toto bolo čiastočne potvrdené meraním Mössbauerových spektier nanoskiel $Pd_{70}Si_{27}Fe_3$ [164].