

**ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ**



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**NÁVRH SLITINY VHODNÉ PRO SKLADOVÁNÍ VODÍKU V PEVNÉ
FÁZI A OPTIMALIZACE PARAMETRŮ VÝROBY**

**DESIGN OF ALLOYS SUITABLE FOR BASE HYDROGEN STORAGE
AND OPTIMALIZATION OF PREPARATION PARAMETERS**

AUTOR: Bc. František Kalianko

STUDIJNÍ PROGRAM: Výrobní inženýrství

VEDOUCÍ PRÁCE: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.

PRAHA 2024

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Kalianko** Jméno: **František** Osobní číslo: **482821**
Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**
Zadávací katedra/ústav: **Ústav materiálového inženýrství**
Studijní program: **Výrobní inženýrství**
Specializace: **Bez specializace**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Návrh slitiny vhodné pro skladování vodíku v pevné fázi a optimalizace parametrů výroby

Název diplomové práce anglicky:

Design of alloys suitable for base hydrogen storage and optimization of preparation parameters

Pokyny pro vypracování:

- 1) Teoretický rozbor dané problematiky
- 2) Návrh kompozice slitiny a optimalizace parametrů tisku pomocí technologie DED
- 3) Příprava vzorků
- 4) Návrh a provedení experimentu
- 5) Vyhodnocení výsledků, diskuse a závěr

Seznam doporučené literatury:

- 1) MARQUES, Felipe, Mateusz BALCERZAK, Frederik WINKELMANN, Guilherme ZEPON a Michael FELDERHOFF. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. *Energy & Environmental Science* [online]. 2021, 14(10), 5191-5227. ISSN 1754-5692. doi:10.1039/D1EE01543E
- 2) KUNCE, I., M. POLANSKI a J. BYSTRZYCKI. Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). *International Journal of Hydrogen Energy* [online]. 2013, 38(27), 12180-12189 [cit. 2023-09-21]. ISSN 03603199. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijhydene.2013.05.071
- 3) Takeuchi A, Inoue A. Classification of bulk metallic glasses by atomic size difference, heat of mixing and period of constituent elements and its application to characterization of the main alloying element. *Mater Trans* 2005;46(12):2817e29.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

Ing. Pavlína Hájková, Ph.D. ústav materiálového inženýrství FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **26.09.2023**

Termín odevzdání diplomové práce: **05.01.2024**

Platnost zadání diplomové práce: _____

Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) práce

doc. Ing. Ladislav Cvrček, Ph.D.
podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry

doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc.
podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

_____ Datum převzetí zadání

_____ Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a to výhradně s použitím pramenů a literatury, uvedených v seznamu citovaných zdrojů.

V Praze dne:

.....

Podpis

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá nedávnými pokroky ve skladování vodíku v pevné fázi. V teoretické části je popsán vodík jako zdroj energie a problematika jeho skladování se zaměřením na skladování v pevné fázi, zejména metalhydridech. Popsány jsou metody návrhu slitin vhodných k ukládání vodíku pomocí výpočetních metod využívajících empirické parametry. Popsány jsou metody syntézy těchto slitin a přehled některých doposud zkoumaných slitin. V experimentální části byla navržena ekvatomární slitina TiCrNb, která byla použita pro 3D tisk metodou DED. Vytisknuté vzorky byly analyzovány na světelném a elektronovém mikroskopu. Mechanické vlastnosti byly zkoumány měřením tvrdosti a nanotvrdosti pomocí kterého byl stanoven redukovaný modul pružnosti.

Klíčová slova

Vodík, ukládání vodíku, Hume-Rotheryho pravidla, TiCrNb, 3D tisk, mikrostruktura

Annotation

The presented thesis evaluates recent advances in base hydrogen storage. The theoretical part describes hydrogen as an energy source and the issue of its storage with focus on solid-phase especially metalhydrides. Design methods of alloys suitable for hydrogen storage, using computational approaches using empirical parameters, are described. Methods of synthesis of these alloys and an overview of currently investigated alloys. In the experimental part, the equiatomic TiCrNb alloy was designed, which was used for 3D printing by the DED method. The printed samples were analyzed by light microscopy and scanning electron microscopy. Mechanical properties were investigated by hardness measurement and nanoindentation test from which was determined the reduced modulus of elasticity.

Keywords

Hydrogen, hydrogen storage, Hume-Rothery rules, TiCrNb, 3D printing, microstructure

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucí mé diplomové práce Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D., za trpělivost, odborné vedení a cenné rady. Dále bych rád poděkoval Ing. Jakubu Horníkovi, Ph.D., Ing. Eleně Čižmárové, Ph.D., a Ing. Jakubu Horvátovi, Ph.D., za čas, vstřícnost a veškerou pomoc při realizaci praktické části práce.

Obsah

1	Úvod	7
2	Vodík	8
2.1	Výroba vodíku	8
2.2	Přeměna vodíku na energii	9
2.3	Typy palivových článků	9
2.4	Porovnání vodíku a tradičních paliv	10
3	Skladování vodíku	11
3.1	Požadavky na materiály	12
3.2	Rozdělení materiálů podle vazební síly	13
4	Metody návrhu slitin	14
4.1	PCT křivky	14
4.2	Empirický přístup	16
4.3	Semiempirický přístup	17
5	Metody výroby slitin	19
5.1	Vakuové tavení	19
5.2	Mechanické legování a mletí	19
5.3	Aditivní technologie	20
5.4	Skladovací systém jako konstrukční prvek	22
6	Přehled používaných slitin	23
6.1	Lehké a intermetalické slitiny	23
6.2	Slitiny se střední entropií	25
6.3	Slitiny s vysokou entropií	25
7	Experimentální část	29
7.1	Návrh kompozice slitiny	29
7.2	Příprava a optimalizace tisku	31
7.3	Použité zkušební metody a zařízení	34
7.4	Světelná mikroskopie	35
7.5	Elektronová mikroskopie	41
7.6	Zjištění mechanických vlastností	58
8	Shrnutí a diskuse	62
9	Závěr	63
10	Doporučení	64
11	Reference	65
	Příloha 1: Hodnoty směšovacích entalpií	69
	Příloha 2: Seznam slitin pro ukládání vodíku	70

1 Úvod

V dnešní době je v důsledku celosvětové energetické krize a míře znečištění životního prostředí nezbytné vyvinout alternativní nosič energie, který je šetrný k životnímu prostředí a udržitelný [1]. Tři typy čisté, netoxické, obnovitelné energie – například solární a tepelná energie, energie získaná jadernou fúzí a vodíková energie – přicházejí v úvahu jako potencionální náhrady běžných fosilních paliv [2].

Vzhledem ke své nestálosti a nahodilosti však solární nebo větrná energie sama o sobě jen stěží dokáže zajistit stabilní dodávky energie a uspokojovat požadovanou poptávku po elektrické energii, jelikož je do značné míry závislá na měnících se podmínkách, jako je rychlost větru, oblačnost a další meteorologické jevy [3]. Za takových okolností je možnost přeměny přebytečné elektrické energie na čisté plynné palivo jako je například H_2 velmi slibná. Proto je ale nutné do sítě elektrické energie implementovat rozsáhlé systémy pro skladování takto získaného vodíku [4,5]. Vodík lze dále použít pro přímé spalování, nebo také pro přímou přeměnu na elektrickou energii v palivových článcích.

Vodík je dobře známým nosičem čisté energie, který se vyznačuje vysokou hustotou energie, možností dlouhodobého skladování a nulovými emisemi uhlíku. Tato technologie je obzvlášť slibná, pokud je vodíková skladovací jednotka spojena například s palivovým článkem s protonovou výměnnou membránou (PEMFC – Proton Exchange Fuel Cell) [4].

Jako dočasné řešení se pro výzkumné účely používá skladování vodíku v plynné a zkapalněné formě. Tyto způsoby by měly být do budoucna nahrazeny některou z metod skladování vodíku v pevné fázi [6]. Uskladnění vodíku pro stacionární aplikace je dobře fungující proces, který je již léta využíván. Pro mobilní aplikace ovšem nebyl doposud nalezen způsob, který by poskytoval bezpečné a efektivní využití vodíku jako paliva [6].

Velké pozornosti se vodík těší v zemích Evropské Unie, která je velmi aktivní v prosazování tzv. čisté energie a nízkoemisní automobility. Důvody jsou nejen environmentální, ale i politické, jelikož Evropa je energeticky závislá na dovozu paliva ze zemí, které nejsou z politicko-strategického hlediska zcela výhodné [7].

Americký úřad pro energetiku (DOE – Department of Energy) vydal několik cílů, kterých by mělo být dosaženo veskladování vodíku pro autodopravu. Tyto cíle jsou běžně přijímané kritérium hodnot pro gravimetrickou a objemovou hustotu pro skladování vodíku. V roce 2021 byly tyto hodnoty stanoveny na 1,8 kWh/kg systému (5,5 hm % vodíku) a 1,3 kWh/l (0,040 kg vodíku/l) pro rok 2025 na konečné 2,2 kWh/kg systému (6,5 hm % vodíku) a 1,7 kWh/l (0,050 kg vodíku/l) [5,8].

Teoretická část se zabývá vodíkem jako zdrojem energie a problematikou jeho skladování se zaměřením na skladování v pevné fázi, zejména metalhydridech. Popsány jsou metody návrhu kovových slitin vhodných k ukládání vodíku a metody syntézy těchto slitin.

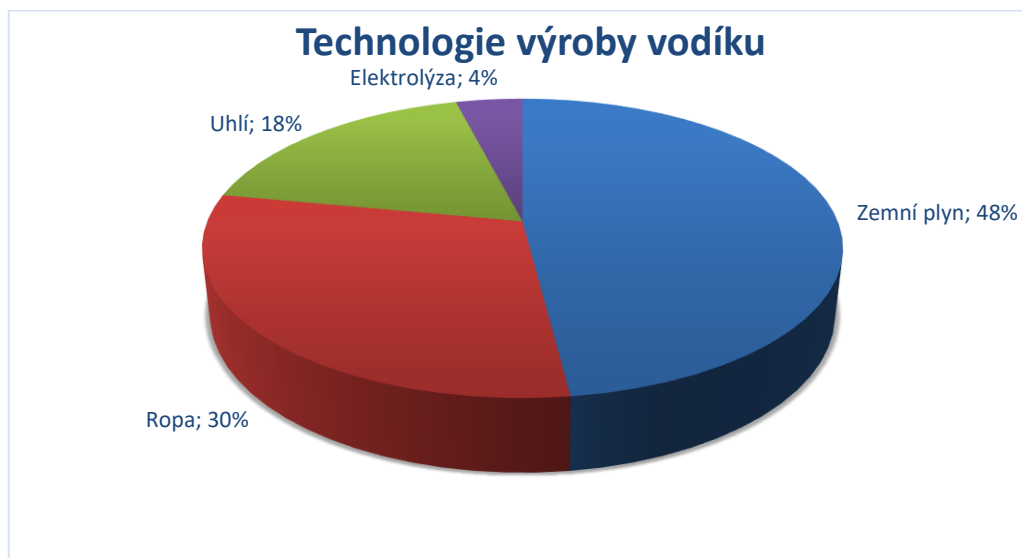
Cílem práce je navrhnout teoreticky vhodnou slitinu pro ukládání vodíku. Vyrobit vzorky pomocí technologie DED. Optimalizovat parametry tisku. Hodnotit mikrostrukturu pomocí světelné a elektronové mikroskopie.

2 Vodík

Vodík je bezbarvý, lehký a reaktivní plyn s chemickou značkou H. Vodík je přirozenou součástí mnoha látek, ze kterých se dá získávat (voda, ropa, zemní plyn atd.). Jako samostatný prvek se v přírodě vyskytuje vzácně. Vodík není brán jako primární zdroj energie z toho důvodu, že na jeho výrobu je nutné použít jiný zdroj energie. Například pomocí jaderné nebo solární energie vyrobí elektřinu, a tu použít k výrobě vodíku pomocí elektrolýzy z vody. Na vodík je tedy nutné nahlížet jako na zásobník energie [9].

2.1 Výroba vodíku

Čistý vodík se na zemi téměř nevyskytuje, proto je nutná jeho výroba ze sloučenin, které jej obsahují. V současnosti mezi ně patří hlavně fosilní paliva, v menší míře biomasa a voda [10].



Obr. 2.1: Technologie výroby vodíku dle vstupní suroviny [10]

Výroba vodíku z fosilních paliv obstarává převážnou část světové produkce, jak je vidět na předchozím grafu (Obr. 2.1). Princip výroby vodíku se liší v závislosti na druhu vstupní suroviny. Pro zemní plyn a lehké topné oleje jde o metodu parního reformování. Těžký topný olej se zpracovává parciální oxidací. Zpracování uhlí se označuje jako zplyňování. Vedlejšími produkty jsou ale CO a CO₂. Využívání takto vyrobeného vodíku vede k neekonomickému využívání primární energie a zvyšování produkce oxidu uhličitého [11].

Při výrobním procesu je prioritou především šetrnost k životnímu prostředí a snížení nákladů na výrobu, čímž by se vodík stal lépe konkurenceschopný vůči konvenčním palivům. Jednou z možností je výroba vodíku z obnovitelných zdrojů. Mezi metody využívající vodu patří elektrolýza, termochemické cykly a fotoelektrolýza, která navíc ještě využívá slunečního záření. Elektrolýza je proces, kdy dochází za pomoci stejnosměrného elektrického napětí k rozkladu molekul vody. Elektrolýzou vody je v současnosti vyrobeno přibližně 4 % světové produkce vodíku. K efektivní výrobě vodíku touto metodou je zapotřebí levná elektřina a dostatek vody [10].

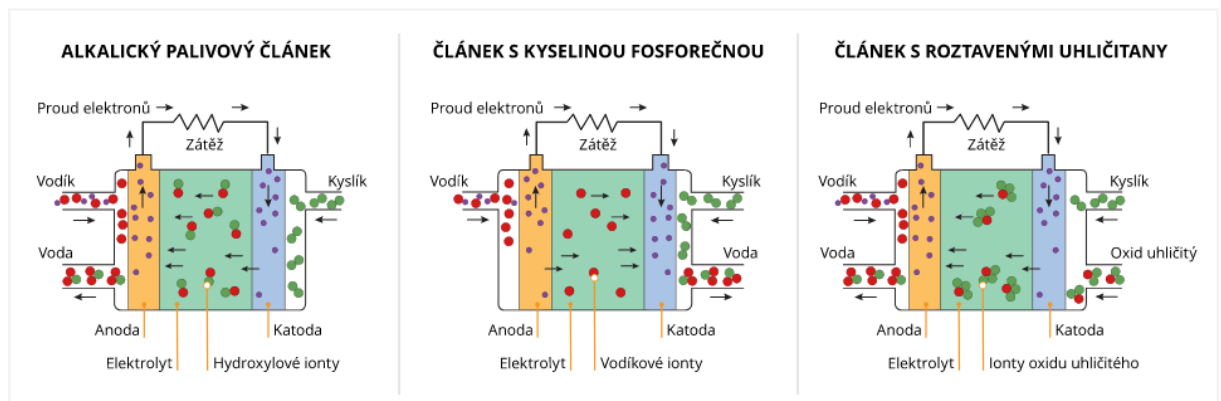
Z biomasy se vodík produkuje pomocí jejího zplyňování a dále také pomocí fermentace, kdy dochází k produkci vodíku z materiálů s vyšším obsahem organických látek. Jedná se o formu metabolismu, který pracuje za omezeného přísunu kyslíku [10]

2.2 Přeměna vodíku na energii

První metodou získání energie z vodíku je spalování směsi vodíku a vzduchu ve válci motoru a následné přeměny uvolněné energie na mechanický pohyb pístu. Druhou možností je palivový článek. To je zařízení, které mění chemickou energii na energii elektrickou. Článek se skládá ze dvou elektrod s uhlíkovou povrchovou vrstvou, která slouží jako katalyzátor, a membrány co odděluje elektrody. Princip přeměny energie je jednoduchý: palivo, v našem případě vodík (H_2) je kontinuálně přiváděné na anodu, kde s katalyzátorem oxiduje a odevzdává své valenční elektrony a vzniklé ionty pronikají elektrolytem (membránou) ke katodě. Odevzdané elektrony jsou vnášeny přes vnější elektrický obvod, kde se přeměňují na elektrický proud. Na katodě probíhá redukce atomů kyslíčovadla (O_2) a vodíkových iontů za vzniku teplé vodní páry. Ta je jako odpadní látka vyváděna mimo článek. V současné době je vyvíjeno šest typů palivových článků, které se liší především chemickým složením elektrolytu, provozními teplotami, a vstupním palivem. Jako oxidační činidlo vystupuje vzdušný kyslík. Pro nízkoteplotní články se využívá jako palivo vodík nebo methanol, pro vysokoteplotní články může být použit například i zemní plyn [9,12,13].

2.3 Typy palivových článků

Palivové články se dělí podle elektrolytu, paliva nebo podle teploty (nízkoteplotní a vysokoteplotní). Na následujícím obrázku (Obr. 2.2) jsou znázorněna schémata principu práce v různých typech článků.



Obr. 2.2: Schéma principu práce vodíkového palivového článku [12]

AFC (Alcaline Fuel Cell)

Palivový článek s alkalickým elektrolytem, který se využívá v automobilovém průmyslu. K provozu je třeba vodík a kyslík. Pracuje za nízké provozní teploty 60-90 °C. Jeho účinnost se pohybuje do 70 % [14].

PAFC (Phosphoric Acid Fuel Cell)

Palivový článek s kyselinou fosforečnou jako elektrolytem a jako palivo využívá vodík a kyslík. Má vysokou provozní teplotu okolo 200 °C. Účinnost dosahuje 65 % [14].

MCFC (Molten Carbonite Fuel Cell)

Palivový článek s uhlíčanovou solí. Jako palivo lze využít vodík, kyslík, ale i zemní plyn nebo bioplyn. Pracuje při teplotách okolo 700 °C a účinnosti dosahuje až 65 % [14].

SOFC (Solid Oxide Fuel Cell)

Palivový článek s pevným elektrolytem neboli keramicko-oxidový článek. Elektrolyt je keramický z oxidu yttria a zirkonia. Jako palivo může použít vodík, kyslík, zemní plyn i bioplyn. Má velmi vysoká provozní teplotu 1000 °C a účinnost až 65 % [14].

PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell)

Palivový článek s polymerní membránou propouštějící protony. Pracuje za nízké provozní teploty, nesmí přesáhnout 100 °C a účinnost se pohybuje do 68 % [14].

DMFC (Direct Methal Fuel Cell)

Palivový článek s přímou metanolovou membránou. Jako palivo využívá metanol a kyslík. Provozní teplota se pohybuje okolo 100 °C, avšak účinnost je velmi malá okolo 26 % [14].

2.4 Porovnání vodíku a tradičních paliv

Energie, kterou lze získat spálením například 1 kg vodíku je asi 2,6krát větší než energie získaná z 1 kg benzínu. Ale vzhledem k tomu, že vodík je v kapalném stavu velmi lehký (hustota je pouze 70 kg/m³, zatímco hustota benzínu je přibližně 750 kg/m³), je k získání stejného množství energie (například k ujetí stejné vzdálenosti) zapotřebí přibližně čtyřnásobek objemu zkapalněného vodíku [9].

Z výše uvedených údajů o značných objemových nárocích vodíku vyvstává zásadní otázka, jak uskladnit co největší hmotnost vodíku v co nejmenším objemu [15].

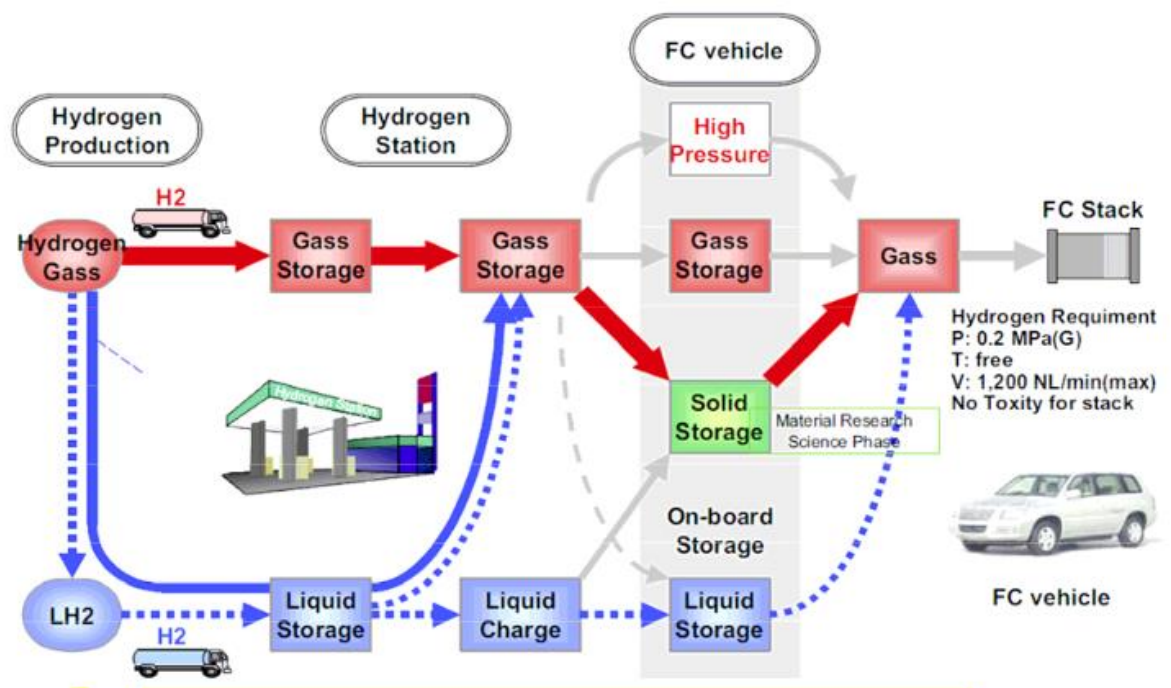
Objem nádrže je obvykle omezen konstrukčním řešením vozidla a závisí na jeho velikosti, typu a třídě. Na základě požadavku co největší hmotnosti uskladněného vodíku byl nedávno Americkým úřadem pro energetiku doporučen minimální hmotnostní obsah vodíku ve vodíkovém zásobníku určeném pro osobní automobily na 6 hm. %. Je-li tedy např. hmotnost vodíkové nádrže včetně náplně 50 kg, musí v ní být nejméně 3 kg vodíku. Nižší hmotnosti vodíku výrazně omezují akční rádius vozidel a tím je činí nekonkurenceschopnými vozidlům na klasická paliva [15].

V porovnání s benzínem nebo naftou se může 6 hm. % zdát málo, neboť nádrže v současných automobilech obsahují mnohem větší hmotnostní podíl paliva. Je třeba si však uvědomit, že plyný vodík je velmi lehký a zmíněné 3 kg odpovídají za normálního tlaku objemu plynného vodíku cca 33 m³. Na to, abychom takto velký objem dostali do automobilu, je třeba nádrží, které splňují velmi přísné bezpečnostní, a tedy zejména mechanické nároky. Proto zbylých 94 % celkové hmotnosti nádrže s vodíkem představuje samotná nádrž [15].

3 Skladování vodíku

Pro efektivní a smysluplné využívání vodíku jako paliva je klíčový vývoj bezpečného, cenově dostupného a energeticky efektivního způsobu jeho uskladnění. Skladování vodíku je totiž zatíženo specifickými obtížemi, jelikož vodík má ze všech paliv nejmenší hustotu, nejmenší atomový poloměr i nejnižší bod varu. V praxi to vše znamená, že vodík díky svým vlastnostem ze skladovacích nádrží buď uniká, nebo poškozují materiál, ze kterého jsou nádrže vyrobeny (tzv. vodíkové křehnutí), anebo je na uskladnění zapotřebí značné množství energie. Vedle tradičních způsobů skladování jako je plynná a kapalná fáze, existuje ještě velké množství alternativních technologií skladování vodíku v pevné fázi. [16]. Hlavní tři metody skladování vodíku podle jeho stavu jsou schematicky znázorněny na následujícím schématu (Obr. 3.1).

1. Zkapalnění a uchování v tepelně izolovaných zásobnících
2. Stlačení vysokým tlakem a uchování v tlakových nádobách
3. Skladování v pevné fázi ve formě hydridů kovu nebo porézních materiálech s vysokým měrným povrchem



Obr. 3.1: Schéma využití vodíku podle jeho stavu a typu uchování [9]

Nejrozšířenější metodou uchování vodíku je první způsob, který je ovšem neefektivní, a to zejména z energetického hlediska, protože zkapalnění vodíku vyžaduje teploty nižší než $-253\text{ }^{\circ}\text{C}$. Energetická náročnost zkapalnění spotřebuje až 40 % energie kterou lze potenciálně získat spálením vodíku. Rovněž dochází k průběžným ztrátám odparem, které mohou činit až 3 % denně [16].

U druhého způsobu uchování vodíku je největší nevýhodou relativně nízký hmotnostní obsah vodíku. Obsah vodíku v nádrži se pohybuje od 1 hm. % vodíku pro klasické ocelové nádrže až po 5 hm. % vodíku v případě nádrží z uhlíkových vláken. Energetické nároky na stlačení vodíku jsou podobné jako u zkapalnění [16].

Princip skladování v pevné fázi je odlišný. V případě, že vodík tvoří sloučeniny s některými kovy – takzvané hydridy, jsou tyto sloučeniny schopné obsahovat značné množství vodíku, kterého je dostatečné pro komerční využití. Tyto hydridy jsou za normálních teplot stabilní. Je žádoucí, aby k rozkladu hydridu a uvolnění vodíku docházelo za mírně zvýšených teplot [9,16]. Nejperspektivnější se jeví možnost skladovat vodík vázaný v materiálech jako jsou alanáty, metalhydridy, nanostruktury uhlíku.

3.1 Požadavky na materiály

Materiál pro uchování vodíku v pevné fázi musí splňovat několik zásadních požadavků:

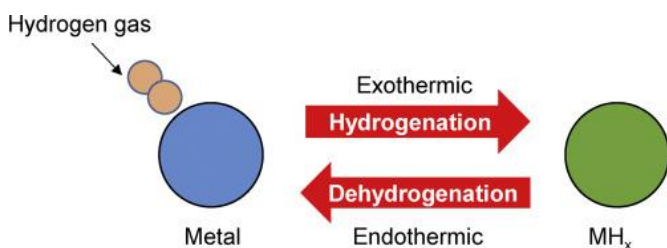
Kapacita – Mnoho kovových prvků může tvořit hydridy v různých podmínkách s relativně silnou chemickou vazbou. Vysoká zásobní kapacita – větší než 6 hm. % je základním požadavkem pro materiály [9].

Termodynamická stabilita – Vodík může být uchován v systému řízeném buď chemickou nebo fyzikální adsorpcí. V případě chemické adsorpce jsou vazby obvykle příliš silné a pro desorpci je nutná vysoká teplota, zatímco výsledkem fyzikální adsorpce jsou příliš slabé vazby a pro dosažení potřebné kapacity vyžaduje kryogenní teploty. Z hlediska praktického uplatnění je požadována rychlá desorpce vodíku při teplotě okolo 100 °C a normálního tlaku vzduchu [9].

Kinetika – Vodík musí být dodáván dostatečně rychle k palivovému článku, aby se auto rozjelo a pak se udržovala potřebná rychlost. Je nutná relativně vysoká rychlost vodíkové desorpce a pro rychlé nabíjení je také nutná velká rychlost absorpce [9].

Reverzibilita – je obvykle označována jako snadnost reverzibilního procesu hydrogenace a dehydrogenace z uchovávaného materiálu za provozních podmínek (až několik stovek stupňů teploty a desítek MPa tlaku vzduchu) [9].

Tepelná vodivost – Hydridy jsou slabými tepelnými vodiči s relativně vysokou entalpií vzniku. Desorpce je obvykle endotermická chemická reakce (při níž se energie spotřebovává, obvykle ve formě tepla) a absorpce je exotermická reakce viz následující schéma (Obr. 3.2). Toto znamená, že značné množství reakčního tepla musí být během nabíjení (pohlcení) vodíku odvedeno a pro vodíkovou desorpci naopak přivedeno. V návrhu vodíkového akumulačního systému je nutné uvažovat dobře tepelně vodivé chladicí/ohřívací konstrukční prvky [9].



Obr. 3.2: Schéma procesu vytváření hydridu kovu [17]

Cena – Pro zavedení do praxe je klíčovým parametrem. Výsledná cena vodíku a jeho technologie skladování, musí být konkurenceschopná s cenou ropných produktů [9].

3.2 Rozdělení materiálů podle vazební síly

Jak již bylo zmíněno vodíková energie přitahuje zvláštní pozornost díky své vyšší gravimetrické hustotě energie ve srovnání s jakýmkoli tradičním palivem [1]. Vodík lze běžně používat v plynné nebo kapalně fázi, což je spojeno se značnými technickými a bezpečnostními riziky.

Kovové nebo intermetalické hydridy jsou považovány za slibné materiály ve výzkumu a vývoji levných a lehkých pevných systémů pro skladování vodíku s rychlou kinetikou a velkou kapacitou. Mezi další kandidáty patří nanomateriály na bázi uhlíku, nanomateriály na bázi uhlíku dopované kovy, kovově-organické systémy (MOF – Metal-Organic Framework), kovalentní organické struktury, komplexní chemické hydridy, klatráty, amidy a zeolity [18,19,20]. Za různých podmínek mohou tyto nanomateriály usnadnit skladování vodíku v pevné fázi pomocí tzv. chemisorpce (vazebná energie 50 až 100 kJ/mol, platí pro hydridy kovů a komplexní hydridy) nebo pomocí tzv. fyzisorpce (vazebná energie > 10 kJ/mol, platí pro porézní materiály – MOF a nanomateriály na bázi uhlíku) toto rozdělení je znázorněno na následujícím obrázku (Obr. 3.3). Pro fyzisorpci jsou zapotřebí velmi nízké (kryogenní) teploty, a částice vodíku se hromadí za působení van der Waalových přitažlivých sil, které jsou slabší, což má vliv na snadnou desorpci. Zatímco u chemisorpce vznikají silnější chemické vazby což způsobuje nevýhody jako je pomalá kinetika, špatná reverzibilita a vysoká spotřeba energie. [18,20,21,22].



Obr. 3.3: Schéma přístupu k problematice perspektivních materiálů pro skladování vodíku v pevné fázi [18]

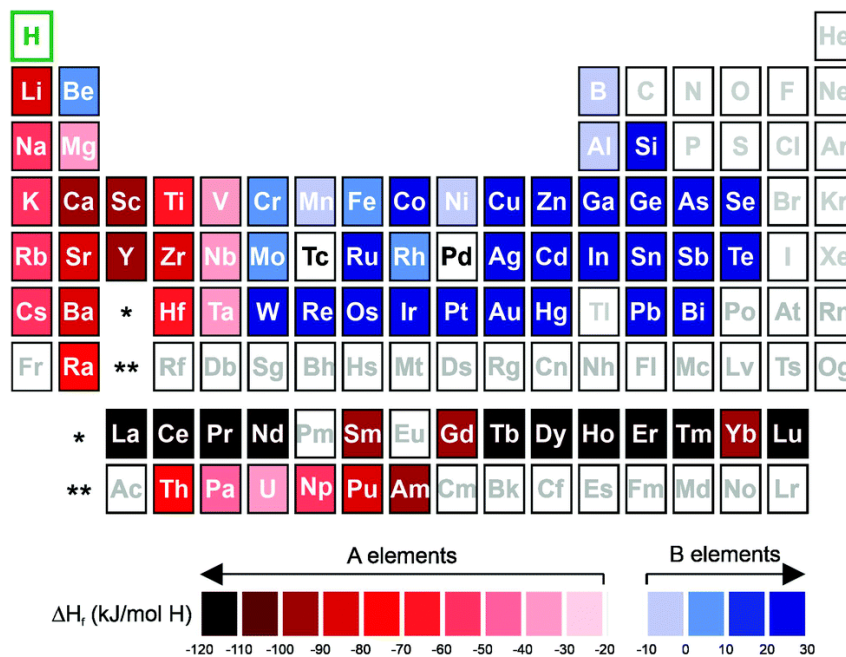
Systémy na bázi uhlíku se vyznačují nízkou hustotou hmoty, velkou plochou povrchu a chemickou stabilitou. Dále jsou relativně levné a vykazují rychlou kinetiku [18,23]. MOF mají díky své pórovitosti velkou plochu povrchu, jsou tuhé, konstrukčně flexibilní a tepelně stabilní [3,18].

4 Metody návrhu slitin

Při výzkumu a vývoji slitin pro skladování vodíku je při výběru prvků pro návrh složení slitin důležitým hlediskem afinita jednotlivých prvků k vodíku (reprezentovaná zejména entalpií tvorby hydridů) [24,25]. Jednotlivé prvky lze klasifikovat jako hydridotvorné (prvky typu A) nebo nehydridotvorné (prvky typu B), rozdělení těchto prvků v periodické tabulce je na následujícím obrázku (Obr. 4.1). Hydridotvorné prvky mají nižší hodnoty entalpie a vyšší sklon k tvorbě hydridové fáze. Naproti tomu nehydridotvorné prvky mají vyšší hodnoty entalpie, což ztěžuje tvorbu hydridové fáze [24].

Dosud bylo studováno velké množství intermetalických hydridů (např. Lavesovy fáze AB - FeTi, AB₂-ZrMn₂, ZrV₂, AB₅-LaNi₅, CaNi₅ a A₂B-Mg₂Ni) [5,26]. Za účelem vyladění hydrogenačních vlastností byla studována široká škála stechiometrií, kde jsou prvky substituovány na místech A a B [5]. Přestože je možné vytvořit různé typy hydridů, pouze některé z nich jsou vhodné pro skladování vodíku. Tyto materiály zahrnují pouze materiály se střední afinitou k vodíku (typy AB₅, AB₂ a AB) [27].

Afinita slitiny k vodíku je tedy ovlivněna specifickou kombinací prvků, které mají různou entalpii tvorby hydridů [24,25,28]. Tato zjištění doprovázela objev nového složení slitin s vysokou entropií (HEA – High Entropy Alloys) vhodných pro skladování vodíku. Díky nim návrh HEA nezávisí pouze na experimentech typu pokus-omyl, které jsou extrémně náročné jak z hlediska času, tak i nákladů. Pro zlepšení návrhu složení slitin byly vyvinuty různé výpočetní nástroje.

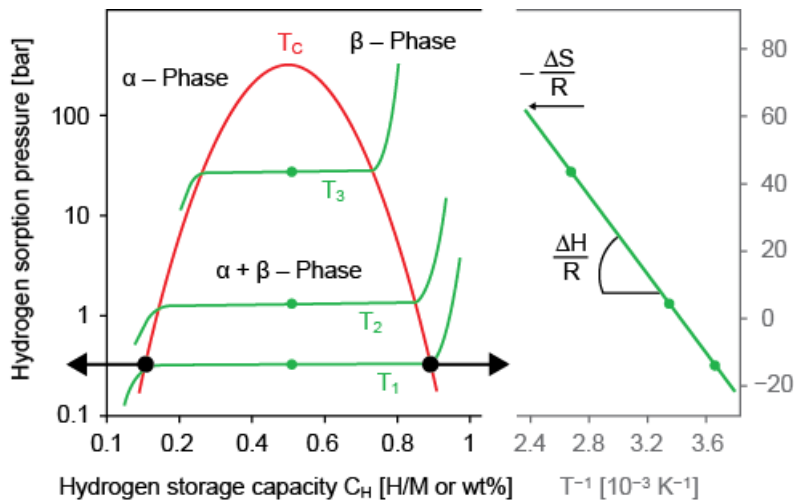


Obr. 4.1: Periodická tabulka s dělením prvků typu A a typu B, vzhledem k entalpii podle tvorby binárních hydridů kovů [24]

4.1 PCT křivky

Chování vodíku při hydrogenaci lze popsat izotermou tlak-složení, nazývanou také PCT křivka (Pressure-Composition-Temperature = tlak-složení-teplota), znázorněné na následujícím obrázku (Obr. 4.2). Intermetalické sloučeniny nebo jiné velké množství kovů jsou schopny rozpouštět vodík až do určité hodnoty at. %, ale pak se koncentrace zvyšuje a v některých oblastech se začíná objevovat interakce H-H. Takto se tvoří

hydridová jádra označovaná jako β -fáze, která následně rostou. Koexistence obou fází při rovnovážném tlaku $p_{eq}^0(T)$ odpovídá izotermické plošině – plató. Délka plató určuje, kolik vodíku může být reverzibilně uloženo do systému při malé změně tlaku. V čisté β -fázi se tlak plynného H_2 prudce zvyšuje s jeho koncentrací. Při mnohem vyšších tlacích a vyšších koncentracích vodíku lze nalézt další plató a další hydridové fáze, které odrážejí uspořádání dalších intersticiálních míst různých typů. Rovnovážený tlak se zvyšuje s teplotou a plató je kratší. Dvoufázová oblast končí v kritickém bodě T_C , nad T_C pokračuje přechodem z α fáze do β fáze [9].



Obr. 4.2: Izotermy tlakové složení nazývané také PCT křivky [9,29]

Rozpuštění vodíku za vzniku hydridu kovu M může být exotermická nebo endotermická reverzibilní reakce:



Podle termodynamických vlastností slitin se desorpční tlak hydridu kovu mění s teplotou podle Van't Hoffovy rovnice (2):

$$\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R} \quad (2)$$

kde P_{eq}^0 je tlak, při kterém se vyskytuje plató, P_{eq} je rovnovážný tlak, T je absolutní teplota, ΔH a ΔS jsou změny entalpie a entropie a R je univerzální plynová konstanta.

Progrese Van't Hoffovy závislosti $\ln\left(\frac{P_{eq}}{P_{eq}^0}\right)$ na $1/T$ dává přímky, ze kterých lze určit ΔH a ΔS , jak je vidět na předchozím obrázku (Obr. 4.2).

Protože bylo zjištěno, že výpočty kohezivních vlastností, zejména entalpií tvorby hydridů jsou nepřesné, extrémně časově náročné a neodpovídají pozorovaným experimentálním datům, byly navrženy empirické a semiempirické modely. Tyto modely jsou založeny na velikosti a koncentraci intersticiálních mezer, minimální vzdálenosti mezi dvěma sousedními atomy vodíku, výstupní práce, různé elektronové hustotě a struktuře elektronového pásu základního kovu [9,29].

4.2 Empirický přístup

Hume-Rotheryho pravidla

Podle těchto pravidel je tvorba substitučních tuhých roztoků upřednostňována pro slitiny obsahující prvky s podobnou atomovou velikostí, elektronegativitou a valencí, s identickými krystalovými strukturami [30].

Poměrná velikost atomových poloměrů – s rostoucím rozdílem velikostí atomů klesá mez rozpustnosti. Při rozdílu větším než 14 % je rozpustnost velmi omezená. Pokud jsou atomu jednoho prvku výrazně menší, než atomy druhého dojde k vytvoření intersticiálního tuhého roztoku [30].

Elektronegativita – s rostoucím rozdílem elektronegativity daných prvků klesá rozpustnost a vzrůstá tendence ke vzniku intermediálních fází [30].

Koncentrace valenčních elektronů – složka s menším počtem valenčních elektronů v sobě rozpouští více té složky, která má větší počet valenčních elektronů [30].

Krystalová struktura – nutnou podmínkou pro dokonalou rozpustnost dvou kovů je jejich identická krystalová struktura [30].

Nazákladě složení slitiny se vypočítává nesoulad velikostí atomů (δ), koncentrace valenčních elektronů (VEC), Paulingova elektronegativita (χ_p) [24,31,32,33,].

Tyto parametry lze vypočítat pomocí následujících třech rovnic:

$$\delta = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} * 100 \quad (3)$$

$$\chi_p = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\bar{\chi}}\right)^2} * 100 \quad (4)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^N \{c_i VEC_i\} \quad (5)$$

kde r_i je atomový poloměr, χ_i je elektronegativita, VEC_i je valenční koncentrace elektronů prvku i , $\bar{r} = \sum c_i r_i$ je průměrný atomový poměr, $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i$ je průměrná elektronegativita, c_i a c_j jsou atomové zlomky prvků i a j [24,31,34].

Parametr VEC definovaný rovnicí (5), může sloužit jako kritérium pro předpověď krystalové struktury. Slitiny s hodnotou $VEC < 6,87$ mají tendenci tvořit tuhý roztok BCC, zatímco tuhé roztoky FCC se očekávají pro $VEC > 8$ [32,35]. VEC pozitivně souvisí s expanzí objemu mřížky, jejíž destabilizační účinek na hydridy by mohl být použit k přizpůsobení sorpčních vlastností slitiny. Hodnoty VEC (6,0-6,4) byly odvozeny s předpokladem desorpce vodíku z daného materiálu pod 100 °C a při teplotě okolí, ale zvýšení hodnoty VEC nad 5 způsobuje ztrátu kapacity skladování vodíku. Při navrhování materiálu podle kritéria VEC musí být učiněn kompromis [4].

Další výpočty se používají pro slitiny s vysokou a střední entropií. Jedná se o termodynamické parametry jako je teplota tavení slitiny (T_m), směšovací entropie (ΔS_{mix}), dále směšovací entalpie (ΔH) a parametr Ω navržený Yangem a Zangem [24,36]

Tyto parametry se vypočítají pomocí následujících čtyř rovnic:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_{i(Tm)_i} \quad (6)$$

$$\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln c_i \quad (7)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i < j} 4H_{ij} c_i c_j \quad (8)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (9)$$

kde $(T_m)_i$ je teplota tání prvku i , R je univerzální plynová konstanta, a H_{ij} je směšovací entalpie prvků i a j při ekvimolární koncentraci v binárních roztocích [24].

Termodynamický parametr Ω je definován v rovnici (9). Lze ho interpretovat jako způsob vizualizace dominantního pojmu v Gibbsově volné energii. Když $\Omega < 1$, směšná entalpie dominuje Gibbsově volné energii a má tendenci stabilizovat intermetalické sloučeniny a uspořádané fáze. Na druhou stranu, když $\Omega > 1$, Gibbsova volná energie je více ovlivněna entropií a má tendenci tvořit tuhý roztok. V případě $\Omega > 1,1$ a $\delta < 6,6\%$ mají slitiny tendenci tvořit jednofázové tuhé roztoky [33,36].

U slitin HEA platí, že pokud koncentrace VEC ≤ 5 předpokládá se mřížka BCC a tvorba hydridů FCC. Objemová expanze vzrůstá lineárně s parametrem VEC. Bylo zjištěno, že desorpce vodíku u HEA probíhá ve dvou krocích. Nejprve se dihydrid FCC rozloží na monohydrid BCC. Poté z monohydridu BCC odejde vodík. Když je parametr VEC $> 4,75$ dihydrid je destabilizován a hydrid spontánně desorbuje vodík ihned po vyrovnání vysokého tlaku, který byl při absorpci [4].

Empirický přístup je poměrně jednoduchý a přímočarý, ale nebere v úvahu a neporovnává entalpie pro formování různých fází [24].

4.3 Semiempirický přístup

CALPHAD

Metoda CALPHAD (CALculation of PHase Diagram) je výpočetní nástroj pro tvorbu fázových diagramů založených na termodynamických modelech. Tyto modely jsou založeny na binárních a ternárních systémech a spolehlivost této metody je vyšší, když se pro interpolaci používají data slitin obsažených v databázi. Databáze obsahuje Gibbsovy energie jednotlivých fází systému. Pro slitiny tvořené čtyřmi a pěti prvky nebo pro vyšší kompozice je obecně vyžadována extrapolace, která snižuje přesnost předpovědi, ale stále poskytuje uspokojivé výsledky [37,38]. Tato metoda má omezenou prediktivní schopnost, pokud jsou přítomny jiné neznáme intermetalické fáze, protože jsou mimo rozsahy polynomiálních funkcí. Další omezení této metody spočívá v tom, že je založena na termodynamické rovnováze, a proto může postrádat predikci metastabilních fází, které jsou často přítomny v nejúspěšnějších slitinách [24,31].

Při použití empirického přístupu lze pomocí parametrických a termodynamických výpočtů metodou CALPHAD rozumně předpovědět fázové složení a stabilitu různých slitin. Metoda CALPHAD je však omezena především dostupnými databázemi, které obsahují údaje o alkalických kovech nebo kovech alkalických zemin, ale kombinace s přechodnými kovy zatím nejsou k dispozici [32,33,34,35,39].

Strojové učení

Další metodou je strojové učení (ML – Machine Learning), které pracuje s velkým množstvím dat, analyzuje je, dává do kontextu a následně vyhodnocuje. Metoda ukládá výsledné algoritmy do modelů, které jsou následně použity k řešení podobných problémů. Pro hledání nových složení materiálu se používá přístup založený na datech se strojovými/statistickými modely učení a dostatečně velká a spolehlivá databáze [40,41]. Metoda ML se používá zejména pro slitiny HEA. Vzhledem k tomu, že jejich syntéza vyžaduje velké množství materiálů, může tento model, který není explicitně závislý na krystalové struktuře, rychle předpovědět termodynamiku tvorby hydridů a značně usnadnit rychlé objevování nových vhodných kandidátů na hydridy HEA [41]. Prediktivní síla v širším kompozičním prostoru HEA by mohla vést k objevu materiálů, které současně vykazují termodynamickou destabilizaci bez nutnosti nižší kapacity.

5 Metody výroby slitin

5.1 Vakuové tavení

Obloukové tavení

Elektrická oblouková pec je základním typem zařízení, které se používá pro rafinaci nebo tavení kovu. Modifikací pece je zařízení pro vakuové obloukové přetavení VAR (Vacuum Arc Remelting) s jednou elektrodou nebo se dvěma pro přetavení slitin neželezných kovů tzv. VADER (Vacuum Arc-Double Electrode Remelting). Výhodou je odstranění rozpuštěných plynů (vodík, dusík, CO), snížení nežádoucích stopových prvků s vysokým tlakem par. Nevýhodou je, že v přetaveném ingotu mohou vznikat vady jako jsou letokruhy, tmavé skvrny a bílé skvrny. Letokruhy nemají výrazný vliv na vlastnosti materiálu, představují negativní krystalickou segregaci a jsou výsledkem výkyvu rychlosti přetavování. Tmavé a bílé skvrny výrazně ovlivňují vlastnosti materiálu a mohou být příčinou lomu. Tmavé skvrny obsahují karbidy nebo karbidotvorné prvky. Bílé skvrny jsou oblasti, které jsou ochuzené o legující prvky [42].

Vakuově indukční tavení

VIM (Vacuum Induction melting) se používá pro přípravu vysoce reaktivních kovů a slitin. Úroveň vakua se pohybuje v rozmezí 10^{-1} – 10^{-2} Pa v závislosti na produktu a technologii. Výhodou tavení ve vakuu jsou nízké ztráty legujících prvků vlivem oxidace, dosažení velmi přesného složení materiálu a odstranění rozpuštěných plynů jako je kyslík, vodík a dusík, vysoká spolehlivost procesu a produktivita, přesné řízení teploty, pece mají zpravidla možnost volby vakua, řízené atmosféry, normální nebo reaktivní atmosféry. Účinně odstraňuje škodlivé těkavé příměsi jako jsou Sb, Te, Se, Bi. Nevýhodou VIM jsou omezené metalurgické operace na odstranění síry a fosforu z taveniny [42].

5.2 Mechanické legování a mletí

Mechanické legování MA (Mechanical Alloying) je jednou z metod práškové metalurgie. Vytváří homogenní materiály z počáteční směsi elementárních prášku. K procesu dochází většinou za sucha v takzvaných mlýnech. Umožňuje přípravu jemných disperzních částic, může zjemnit zrna až na nanometrické měřítko, používá se k syntéze nových krystalických nebo kvazikrystalických fází, rozbíjí uspořádaný stav intermetalických fází, umožňuje legování obtížně legovatelných prvků, dále se používá k výrobě práškových slitin vhodných pro používání v aditivní technologii. Je možné použít ochranou atmosféru, která výrazně ovlivňuje znečištění prášku. Nejčastěji je používána inertní ochranná argonová atmosféra. Pro specifické účely lze použít různé druhy například vodíkovou atmosféru pro navodíkování prášku a vznik hydridů. Mechanické legování tedy zahrnuje jak mechanické legování, tak mletí, rozbití částic nebo obrušování. Jedná se o komplexní procesy přípravy materiálu [42].

Kulové mletí

Metoda kulového mletí BM (Ball Milling) se provádí v inertní atmosféře. Princip spočívá ve vložení požadované směsi prášků do mlecí nádoby společně s mlecím médiem, což jsou nejčastěji kulová tělesa různých velikostí z různých materiálů (Cr oceli, WC, Si₃N₄) [42].

Reaktivní kulové mletí

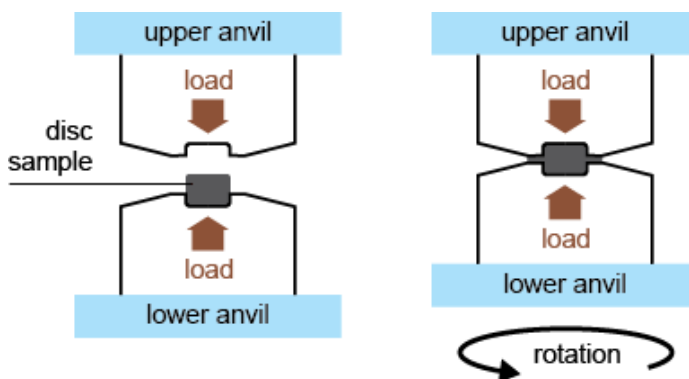
Procesy mechanického legování RBM (Reactive Ball Milling) se provádějí v reaktivní atmosféře. Nejčastěji se používají pro legované systémy s nízkou afinitou k legování, které mají tendenci oddělovat nežádoucí fáze. Dochází k chemické reakci, syntéze oxidů, nitridů a karbidů kovů (např. WC, TiN, TiB₂) [42,43].

Vysoko energetické mletí HEBM

Během vysoko energetického mletí HEBM (High Energy Ball Milling) jsou částice prášku opakovaně zplošťovány, štěpeny a spojovány za studena. V průběhu neustálých srážek, dochází k zjemňování částic a navyšování jejich počtu. Účinnost procesu mletí je okolo 1 % a zbývající energie se přemění na teplo a malé množství je spotřebováno na plastickou a elastickou deformaci prášku [42].

Vysokotlaká torze

Metoda HPT (High Pressure Torsion) je široce používána k vytváření nanozrn nebo ultra jemných zrn v kovových materiálech. Proces je znázorněn na obrázku (Obr. 5.1), spočívá ve stlačení materiálu ve formě disku nebo prášku vysokým tlakem mezi dvě kovadliny, následné protisměrné rotace kovadlin. Na materiál působí intenzivní smykové napětí. Jedná se o účinnou metodu i pro syntézu nemísitelných systémů, jako jsou Mg-Ti a Mg-Zr se schopností akumulace vodíku [44,45,46]. Ukázalo se, že metoda HPT je vhodná pro výrobu slitin vhodných ke skladování vodíku – dochází totiž ke zvýšení aktivity a kinetiky, což je přičítáno především tvorbě mřížkových defektů ve struktuře a hranicích zrn. Ty pak fungují jako rychlé dráhy pro transport vodíku z povrchu do celého objemu materiálu [24,45].



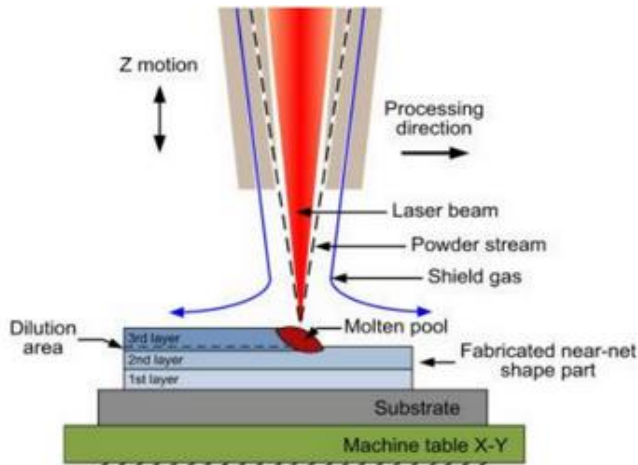
Obr. 5.1: Princip vysokotlaké torzní metody, vzorek je tvaru disku a dvě kovadliny z nástrojové oceli odolné proti tlaku [46]

5.3 Aditivní technologie

Aditivní technologie jsou velmi populární pro přípravu experimentálních materiálů, lze je využít k relativně rychlé a ekonomické přípravě slitin požadovaného materiálového složení. Jako vstupní materiál se zpravidla používá kov ve formě prášku nebo drátu. Kovový 3D tisk se dá rozdělit na dvě základní kategorie, jedná se o metodu práškového lože (PBF – Powder Bed Fusion) a přímé energetické nanášení (DED – Direct Energy Deposition). V obou případech je materiál možné natavit pomocí laseru (L) nebo pomocí elektronového svazku (EB – Electron Beam) [47].

DED metoda LENS

Metoda aditivní technologie LENS (Laser Engineered Net Shaping) je vhodná pro použití u materiálů, kde se předpokládá, že rychlé tuhnutí (10^3 – 10^6 K/s) zabrání segregaci nežádoucích fází. Homogenní struktury je možné získat použitím laseru o velkém výkonu 3–4 kW, prášku vhodné kvality a vhodných parametrů zpracování. Jako ochranná atmosféra se používá argon [5,48,49].



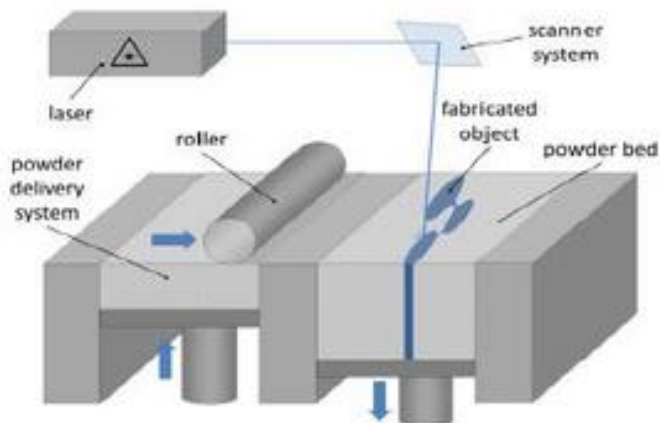
Obr. 5.2: Princip DED metody [49]

DED metoda DMT

Technologie DMT (Direct Metal Tooling) spočívá v tavení materiálu pomocí laseru o výkonu 300 W. Vstupní materiál je kovový prášek, který je do místa tavení dopravován proudem plynu, jak je vidět na předchozím obrázku (Obr. 5.2) [49]. Mechanismus je umístěn na tří-osém rameni, což umožňuje vrstvit roztavený materiál do požadovaného tvaru. Při použití laserového paprsku stačí použití ochranné inertní atmosféry pouze v okolí místa tavení. 3D tiskárna MX-Lab, kterou používám ve své práci, používá jako nosný i ochranný plyn argon [50].

PBF metoda SLM

Metoda SLM (Selective Laser Melting) tiskne výrobek pomocí postupného nanášení tenké vrstvy práškových kovů, které jsou následně natavovány koncentrovaným paprskem laseru. Jemnost prášku a přesnost laseru umožňuje rychlou výrobu tvarově složitých součástí. Díky technologii práškového lože je možné vyrábět více různých součástí najednou. Příbuzné metody, které fungují na stejném principu PBF-L jsou DMLS (Direct Metal Laser Sintering) a metoda SLS (Selective Laser Sintering) [50]. Dá se využít širokého množství materiálů jako jsou lehké slitiny, korozivzdorné oceli, bronzy, superslitiny, slitiny titanu. Velkou výhodou je možnost recyklovat až 98 % nespotřebovaného prášku [42].

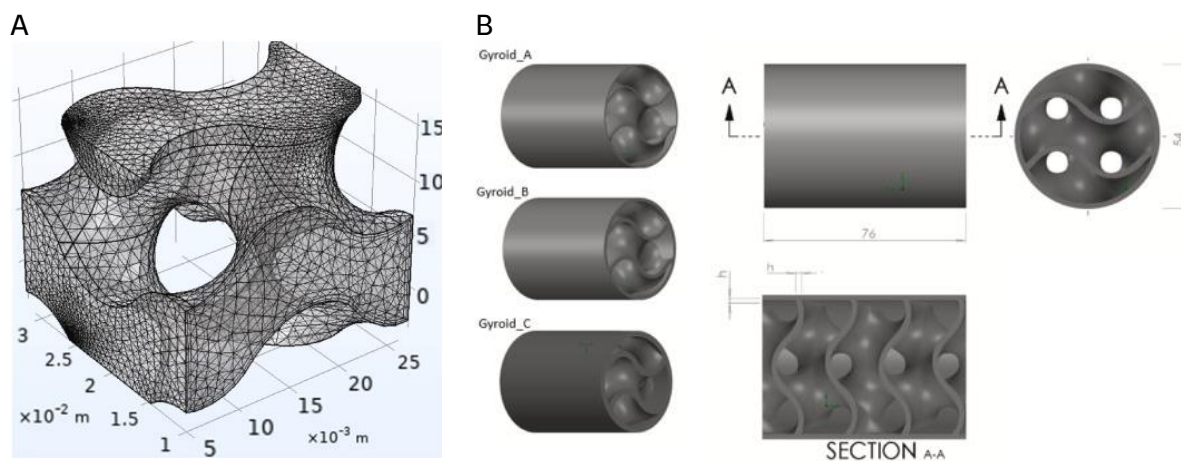


Obr. 5.3: Princip metody SLM [51]

5.4 Skladovací systém jako konstrukční prvek

Metoda 3D tisku pro výrobu materiálů schopných ukládat vodík otevírá další možnosti použití těchto materiálů. Velmi perspektivní využití spočívá v možnosti vytvořit strukturu vhodnou k použití skladovacího systému jako konstrukčního prvku. K tomu jsou vhodné varianty TPMS (Triply Periodic Minimal Surfaces), které se používají pro snižování hmotnosti tištěných výrobků. Jako nejvhodnější se jeví použití gyroidní struktury, která se obecně vyznačuje vysokou pevností a schopností zachovat mechanické vlastnosti objemové části. Gyroidní struktury byly úspěšně vyrobeny metodou PBF [52,53].

Ve studii [54] bylo předpokládáno použití kovového zásobníku vodíku na bázi TPMS jako konstrukčního prvku automobilu. Byla provedena simulace s různým zatížením pro různé tloušťky stěn. Pro simulaci byly použity materiálové charakteristiky Al10SiMg ($E=64\text{GPa}$), který se běžně používá pro 3D tisk.



Obr. 5.4: a) síťovaná gyroidní struktura, b) návrh trubkového dílu s vnitřkem tvořeným gyroidem [54]

Na předchozím obrázku B (Obr. 5.4) jsou vidět tři struktury s tloušťkou stěn ($A = 1\text{ mm}$, $B = 2\text{ mm}$, $C = 3\text{ mm}$), které byly použity pro simulaci. Nejlepších výsledků dosáhla struktura s nejslabší tloušťkou stěny, která při stejném objemu (174 mm^3) vykazovala největší plochu (50 mm^2 oproti 47 a 44 mm^2) a nejnižší váhu. Mechanické tlakové namáhání bylo simulováno ve směru z čela na vnitřní strukturu. Došlo k celkové deformaci $0,09\text{ mm}$ při zatížení 196 MPa [54].

6 Přehled používaných slitin

Některé intermetalické sloučeniny Mg a prvků vzácných zemin (RE – Rare-earths elements) jako je La a Ce, mají příznivější vlastnosti pro skladování vodíku a po aktivaci vykazují vysokou míru absorpce i při pokojové teplotě [9]. Tuhé roztoky na bázi vanadu vykazují slibné vlastnosti pro skladování vodíku, ale výsledné hydridy jsou za podmínek okolí příliš termodynamicky stabilní [24]. Intermetalické sloučeniny LaNi₅ a TiFe mají dobré reverzibilní vlastnosti pro skladování vodíku za podmínek blízkých podmínkám okolí, ale mají nízkou gravimetrickou kapacitu v důsledku přítomnosti těžkých prvků (LaNi₅) nebo mají nepříznivou termodynamiku (TiFe) [55,56]. Destabilizace krystalové struktury je široce používána metoda ke zlepšení kinetických a termodynamických vlastností [57]. Mezi nejrozšířenější techniky patří mechanické mletí (s nebo bez katalyzátoru a přísad), mechanické legování a mikrovlnné nebo iontové ozařování [5,26,58].

6.1 Lehké a intermetalické slitiny

Mg slitiny

Velká pozornost byla věnována hydridům na bázi kovů s nízkou hustotou (Mg, Al, Li), které mají vysokou gravimetrickou kapacitu, ale vyžadují vysoké teploty pro desorpci vodíku (u slitin Mg je to nad 210 °C), to brání jejich širšímu použití [24].

Hořčík byl dlouhou dobu považován za potenciální médium pro skladování vodíku, protože reaguje s vodíkem a tvoří hydrid MgH₂, který obsahuje 7,6 % vodíku (H₂), ale výsledný hydrid je příliš termodynamicky stabilní na to, aby uvolňoval vodík při nízkých teplotách [9]. Pomalá hydrogenační reakce u hořčíkových slitin je způsobena tím, že povrch snadno tvoří oxidický film, který brání v disociaci vodíku na povrchu a difúzi atomů vodíku. Dalším důvodem je, že difúzní koeficient vodíku v MgH₂ ($1,5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$) je výrazně nižší než koeficient v Mg ($4 \times 10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$). Po vytvoření vrstvy MgH₂ na povrchu slitiny je další difúze obtížnější. Pomalá dehydrogenace je způsobena stabilitou MgH₂ a její silnou vazebnou energií, vrstva MgH₂ zpomaluje rychlost difúze H, a fázový přechod MgH₂ vyžaduje vysokou energii [59]. Aby se snížila stabilita MgH₂, dochází k legování s jinými prvky pro výrobu binárních, ternárních nebo multinarárních hydridů. Náhrada prvků je účinným přístupem ke zvýšení dehydrogenačních/hydrogenačních vlastností slitin na bázi Mg. Pomocí legování přechodnými kovy (TM – Transition metals) lze zlepšit reverzibilní skladovací kapacitu H₂. Legování přechodovými kovy také přispívá k vysoké mobilitě a zlepšení kinetiky dehydrogenace/hydrogenace. Dále byly zkoumány četné postupy syntézy a legování materiálů, včetně oxidu kovů, chloridů kovů, RE, TM a materiálů na bázi uhlíku, ve snaze optimalizovat skladovací výkon H₂ slitin na bázi Mg [17].

Výroba Mg slitin pomocí aditivní technologie je velmi zajímavá díky možnostem návrhů, které nejsou dosažitelné tradiční výrobou. Hořčík je obtížně použitelný kov pro 3D tisk kvůli své vysoké reaktivitě. Hořčík nekontrolovatelně oxiduje ve své čisté formě a musí tedy být skladován způsobem, který zabraňuje vystavení kyslíku. Jako výchozí surovina pro 3D tisk se používá materiál ve formě prášku, tekuté pryskyřici nebo drátu. V tomto stavu se povrchová energie kovu zvyšuje a představuje vyšší riziko reakce s atmosférickým kyslíkem a vzplanutí, proto je vyžadováno speciální vybavení, které je schopné tisknout hořčík v inertní atmosféře a zajišťuje bezpečné způsoby manipulace

s materiálem [60]. Důležitým parametrem je také tlak v tiskové komoře. Hořík má relativně nízký bod varu (1093 °C), teplotu tání (650 °C) a má nízké odpařovací teplo 5,272 kJ/kg při teplotě okolí [61]. Důsledkem je, že se prášek místo tavení odpařuje. Je třeba navrhnout tlakovou komoru, aby se zvýšila teplota tání. Ovšem exotermická reakce se zbytkovým množstvím kyslíku v tlakové komoře může vést k výbuchu [60]. Výroba dílců ze slitin hoříku byla prokázána pomocí spékání v práškovém loži PBF, metodou postupného laserového navařování SLM [61], nebo alternativní metodou robotického navařování WAAM (Wire Arc Additive Manufacturing) [62]. Metoda přímého nanášení DED, kterou využívám ve své práci, používá ochranu atmosféru pouze v okolí tavicího paprsku, a proto není vhodná pro použití u hoříkových slitin.

TiFe slitiny

Intermetalické sloučeniny titanu železa se považují za zvláštní skupinu hydridů kovů, kde intermetalická sloučenina reaguje při difuzi atomů vodíku do intersticiálních míst tvořících hydridy kovů. Ekviatomární slitiny TiFe typu AB jsou vhodné pro stacionární skladování vodíku díky vysoké objemové kapacitě, nízkým teplotám absorpce vodíku a dobré schopnosti cyklování [63,64].

K výrobě TiFe slitin se používá tradiční vysokoteplotní tavení v řízené inertní atmosféře a prodlouženou dobou homogenizace [65]. Tento konvenční proces se využívá spíše v laboratorním měřítku. Je drahý z hlediska času, množství využití energie a drahé vstupní suroviny. Metoda přímé elektrochemické redukce z titanové rudy (Ilmenitu) v roztavené solné lázni (CaCl_2) je efektivní z hlediska nákladů na vstupní surovinu, ale jedná se o zdlouhavý proces [66]. Perspektivní metoda je mechanické legování (MA) pro výrobu nanokrystalického TiFe z elementárních práškových směsí Ti a Fe pomocí vysokoenergetického kuličkového mletí (HEBM) [67].

Sujan et al. [68] nedávno úspěšně vyrobili intermetalické TiFe pomocí aditivní technologie metodou WAAM. Navařování probíhalo v ochranné argonové atmosféře. Jako podklad pro nanášený materiál byl použit titanový plech. Nanášení bylo prováděno simultánně pomocí dvou jednotek. Vstupním materiálem byl titanový drát (CP-Ti) a drát Fe. Studium mikrostruktury pomocí elektronového mikroskopu bylo potvrzeno, že vystavěná struktura byla tvořena převážně intermetalickým TiFe.

TiMn slitiny

Slitina na bázi TiMn_2 je jednou z dříve vyvinutých slitin pro skladování vodíku typu AB_2 . Jedná se o slitinu, která tvoří Lavesovou fází C14. Slitina byla objevena v roce 1970, a jako jediná z mála slitin se dočkala praktického využití. Skladovací kapacita vodíku je větší než u slitiny LaNi_5 a obecně dosahuje 1,8-2,0 hm. %. Výhodou je snadná aktivace, rychlá kinetika a dobrá reverzibilita. Za účelem zlepšení hydrogenačních vlastností se používají přechodové kovy (TM) k nahrazení nebo částečné úpravě poměru prvků. Používá se Zr, Sc a Hf k částečnému nahrazení Ti. Pro nahrazení manganu se používají přechodové kovy (TM) jako je Mo, Cu, Co, Ni, Fe, Cr, V [69].

Slitiny na bázi TiMn nejsou, kvůli své nízké gravimetrické hustotě energie, vhodné pro mobilní aplikace, ale pro stacionární aplikace mohou najít širokého uplatnění například jako zásobníky vodíku vyráběného pomocí obnovitelných zdrojů nebo pro použití v doplňovacích stanicích [69].

TiCr slitiny

Ti-Cr slitiny krystalizují ve Lavesových fázích a to C14, C15 a C36. Tyto fáze mají velká intersticiální místa, kde mohou být atomy vodíku. To je činní vhodnými kandidáty na reverzibilní skladování vodíku. Tyto fáze vykazují relativně vysokou absorpční schopnost – až 2 hm. % [70].

Výroba těchto slitin je náročnější z hlediska vysokého bodu tání chromu a vysoké reaktivitě titanu [9]. Byla prokázána proveditelnost výroby slitiny metodou SLM pomocí použití dvou nekomerčně dostupných prášků. V případě použití předem legovaných prášků se výsledná struktura skládá hlavně z Lavesových fázích C14 a C36, o nichž je známo, že dokážou pojmout více vodíku. Naproti tomu při použití smíšených prášků vykazují oblasti nerozpuštěného Ti a Cr, což má nepříznivý vliv na výsledné sorpční vlastnosti slitiny [71].

6.2 Slitiny se střední entropií

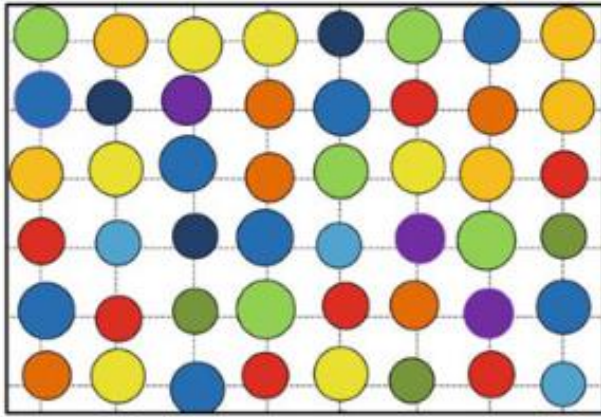
Slitiny, které obsahují čtyři nebo méně majoritních prvků v ekvatomárním nebo téměř ekvatomárním poměru se nazývají slitiny střední entropie (MEA – Medium Entropy Alloys) [72]. Návrh těchto slitin se zaměřuje na tvorbu slitin s tendencí tvořit krystalovou mřížku BCC.

Na slitinách TiZrNbHf, TiVNb, TiVCrNb a TiVCrMo s ekvatomárním složením byl zkoumán vliv parametru VEC na velikost kapacity (TiZrNbHf = 4,25, TiVNb = 4,67, TiVCrNb = 5,00, TiVCrMo = 5,25) Slitiny byly syntetizovány obloukovým tavením v argonové ochranné atmosféře. Vzorky byly pětkrát přetaveny pro získání homogenní struktury. Slitiny vykazovaly líčí dendritickou mikrostrukturu. Bylo prokázáno, že při parametru VEC > 5 se sníží maximální kapacita zásobníku vodíku, to znamená, že $H/M < 2$. Zdá se, že vyšší VEC destabilizuje hydridy a tato destabilizace vede ke snížení úložné kapacity. Nejlepší reverzibilní kapacitu 1,96 hm.% H₂ vykazovala slitina TiVCrNb, která navíc nevyžadovala aktivační proces k absorpci hydridů [4].

Shin et al. [73] vyrobili pomocí mechanického legování (MA) metodou kulového mletí (BM) tři slitiny Ti-xNb-10Cr (x=1,3,5). Cílem bylo sledovat růst absorpčních vlastností pro různý obsah Nb a různé teploty. Zatímco u slitiny Ti-1Nb-10Cr docházelo se vzrůstající teplotou ke snížení skladovací kapacity. U slitiny s vyšším obsahem Nb docházelo k nárůstu reverzibilní kapacity až na 1,7 hm.% respektive 2,63 hm.% u slitiny Ti-5Nb-10Cr při 150 °C. a tlaku 0,1 MPa. Niob je tedy ideálním legujícím prvkem pro zvýšení hydrogenačních vlastností u slitin na bázi TiCr. Prozatím nebyly testovány slitiny TiCrNb s ekvatomárním složením.

6.3 Slitiny s vysokou entropií

Koncept slitin s vysokou entropií (HEA) vznikl společně s průkopnickými pracemi Cantora et al. [74] a Yeha et al. [75]. Slitiny s vysokou entropií otevřely další oblast výzkumu v oblasti designu a aplikace slitin. HEA se liší od konvenčních slitin tím, že jejich základ se skládá z pěti nebo více majoritních legujících prvků a jsou charakterizovány konfigurační entropií > 1,5 R, kde R je plynová konstanta = 8,314 J/(kmol). Rovnoměrným zastoupením pěti a více prvků dochází k deformaci mřížky v okolí atomů, jak je vidět na následujícím obrázku (Obr. 6.1).



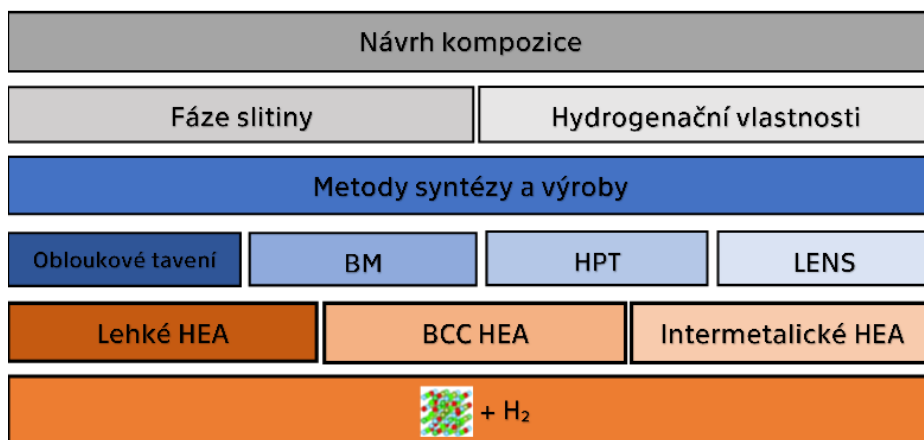
Obr. 6.1: Znárodnění pokřivení mřížky u slitin HEA [26]

Další definici pro vznik vysoko entropických slitin lze popsat pomocí Gibbsovy energie:

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (10)$$

Jde o určení změny entalpie a směšovací entropie. Nahrazování základních AA vazeb za vazby např. AB způsobuje změnu entalpie. Změna entropie je měřena pomocí teploty [76].

Intermetalické HEA dosahují parametrů pro skladování vodíku, které jsou srovnatelné s tradičními intermetalickými sloučeninami (Lavesovy fáze LaNi_5 , TiFe) [24,77]. Na následujícím schématu (Obr. 6.2) je znázorněna problematika přístupu k návrhu, syntéze a členění HEA. Dosud nebyl nalezen žádný slitinový systém s abnormální schopností ukládat více vodíku na atom kovu než intermetalické sloučeniny (H/M) struktury. Některé z těchto slitinových systémů však mají velmi dobrou reverzibilní kapacitu při teplotě okolí bez aktivačního procesu, který je nezbytný pro výrobu mnoha slitin [24]. Vzhledem k tomu, že je velmi obtížné dosáhnout jednofázového složení u HEA a většina dosud zkoumaných HEA byla vícefázová, je velké úsilí věnováno na navrhování postupů k potlačení tvorby sekundárních fází, což může být zavádějící pro objasnění mechanismů skladovacích vlastností. Dosud nebylo v publikovaných studiích zmíněno, že vícefázové složení slitin by mohlo tyto vlastnosti výrazně zlepšit [78].



Obr. 6.2: Schéma označující pojmy kompozičního návrhu, metod syntézy a zpracování a tříd HEA [24]

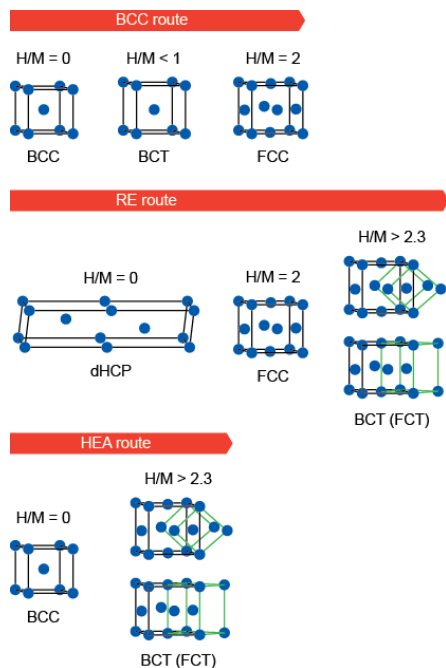
HEA je založena na hypotéze, že smícháním pěti nebo více prvků v ekvatomárním nebo téměř ekvatomárním poměru – tj. v rozmezí 5-35 at. %, bude jejich entropie dostatečně vysoká, aby překonala entalpii tvorby intermetalických sloučenin [24,75]. Na základě tohoto předpokladu je usnadněna tvorba neuspořádaného tuhého roztoku a měla by být potlačena tvorba sekundárních fází [24]. Vhodná kombinace prvků vede k tvorbě jednoduchých jednofázových tuhých roztoků (BCC a FCC) s různými velikostmi atomů, čímž se dosahuje vysokého mřížkového namáhání [45]. Podobného efektu lze dosáhnout v hexagonální uzavřené mřížce s Lavesovým uspořádáním C14 a C15, kterou lze klasifikovat jako HEA nebo intermetalickou slitinu s vysokou entropií [79].

Slitiny s kubickou prostorově středěnou mřížkou (BCC) jsou velmi slibné pro skladování vodíku, protože jejich skladovací kapacita je spojena s méně těsným uspořádáním mřížky s více intersticiálními místy pro obsazení vodíku ve srovnání s mřížkou FCC a HCP [31,45]. Kromě chemického složení HEA ovlivňují fázové složení a stabilitu HEA také další entropické příspěvky (vibrační, magnetické a elektrické) a směšovací entalpie [24,31].

Vzhledem k vysokému počtu teoreticky možných řešení složení pro HEA a jejich neprozkoumaným vlastnostem byly pro poskytnutí rozumných řešení použity některé metody návrhu založené na termodynamice pomocí semiempirických pravidel, ab initio výpočtů, které jsou schopné předpovídat materiálové vlastnosti pro neznámé systémy bez jakéhokoliv experimentálního vstupu (DFT – Density Functional Theory, apod.), strojového učení a CALPHAD pro tvorbu a stabilitu fází v různých HEA [79].

Skladovací schopnosti HEA

Vzhledem k tomu, že HEA se skládají hlavně z přechodných kovů s relativně vysokou molekulovou hmotností, z nichž některé nereagují s vodíkem, je kapacita těchto slitin pro skladování vodíku omezená. Ačkoli některé lehké prvky, které absorbují vodík, jako jsou Mg [43,45,80], Al [81] nebo Sc [5,82], jsou zavedeny do HEA, úsilí o výrazné zvýšení kapacity skladování vodíku do příslušných slitin nebylo úspěšné, kvůli složitým interakcím mezi legujícími prvky. Současně byly publikovány práce, které se zabývaly obsazením jednotlivých pozic mřížky atomy vodíku a sledovaly stechiometrii hydridů, včetně návrhu založeného na vypočítaných entalpiích jejich vzniku ΔH [72,83]. $[H/M]_{\max}$ je v HEA obecně považován za dominantní afinitu mezi slitinovými prvky a vodíkem [83]. Skladovací schopnost HEA může být výrazně zvýšena změnou chemického složení, což vede k široké škále materiálů schopných reverzibilně absorbovat vodík při teplotě okolí i za zvýšených teplot. U HEA obsahujících prvky ze skupiny přechodných kovů nebyly dosud zkoumány slitiny schopné ukládat více než dva atomy vodíku na atom kovu (poměr $H/M > 2$), kromě jednoho případu, kdy byl během absorpce vodíku naměřen vysoký poměr $H/M = 2,5$, což odpovídá 2,7 hm. % H_2 při hydrogenaci 299 °C (±1 °C) a 5,3 MPa. Bylo zjištěno, že následná hydrogenace je jednostupňový mechanismus změny z BCC na BCT, jak je zřejmé z odpovídající křivky PCT s jednou tlakovou plošinou při 0,1 MPa H_2 při 299 °C [84]. Bylo zjištěno, že vysoká skladovací kapacita TiZrVHfNb byla způsobena velkou deformací mřížky, která je velmi příznivá pro absorpci vodíku, protože přeskupuje a zabírá všechna tetraedrická a některá oktaedrická intersticiální místa v hydridové struktuře BCT, tyto trasy jsou vidět na následujícím obrázku (Obr. 6.3) [8,24,84].



Obr. 6.3: Různé cesty absorpce vodíku v kovech. Trasa BCC: BCC → BCT → FCC až $H/M = 2$. Trasa RE: (La, Ce, Pr, Nd) dHCP → FCC → BCT s $H/M > 2,3$. Trasa HEA ukazuje kombinaci obou tras: BCC → BCT [84]

Výrobní metody pro slitiny HEA

Pomocí výše uvedených metod jsou následně navrženy vhodné slitiny, které jsou syntetizovány různými metodami – obloukové tavení, kuličkové mletí a reaktivní mletí v různých atmosférách (Ar, H₂) a dále metody vysokoenergetického mletí a vysokotlaké torze, které se také používají pro tzv. aktivaci slitiny [44,85]. Bylo prokázáno, že navrhované kompozice lze také syntetizovat i metodou LENS [48].

Lehké slitiny HEA mají širokou škálu složení s různými afinitami k vodíku. Například slitiny Mg s některými přechodnými kovy jako jsou Mn, Cr, Ti, Nb mají omezenou rozpustnost těchto prvků v tuhém roztoku, což vede k segregaci a tvorbě více fází. Vzhledem k tomu, že lehké prvky mají nízké teploty tání, nemohou být připraveny běžnými technikami tavení, místo toho jsou syntetizovány technikou kulového mletí (BM) v ochranné argonové atmosféře, která se ukázala jako účinná metoda pro syntézu přesycených tuhých roztoků s mřížkou BCC, zejména v případě nepříznivé směšovací entalpie ΔH [24,32,43]. Další možností syntetizování HEA je reaktivním kulovým mletím (RBM) ve vodíkové atmosféře, což vede k tvorbě hydridové fáze převážně s mřížkou FCC [24,32,86]. Kulové mletí (BM) však může také vést k vytvoření vícefázových slitin. Kromě toho je pro dosažení lepších aktivačních vlastností HEA metoda kulového mletí dále doplněna úpravou HPT [24,45,46].

Pomocí aditivní technologie metodou LENS byla vyrobena slitina TiZrNbMoV, u které byl zkoumán vliv výkonu laseru na výslednou mikrostrukturu a její následnou použitelnost pro skladování vodíku. Tato slitina po syntéze s použitím nízkého výkonu laseru vykazovala dvoufázovou dendritickou matici s některými neroztavenými částicemi Mo a dendritickou strukturou tuhého roztoku s BCC mřížkou, obklopenou ortorombickou fází typu NbTi₄. Slitina, která byla syntetizována pomocí laseru o výkonu 1 kW, měla vícefázovou mikrostrukturu s matricí bohatou na Mo, která obsahovala precipitáty bohaté na Zr a bez dendritické segregace. Maximální vodíkové kapacity získané pro tuto slitinu byly 0,59 hm.% po syntéze a 0,61 hm.% po dodatečném tepelném zpracování [48].

7 Experimentální část

V praktické části byl nejprve proveden návrh kompozice slitiny na základě získaných poznatků z článků zabývajících se danou problematikou a za použití empirického přístupu. Navržená slitina byla objednána u firmy Advance Metal Powder, s. r. o., kteří ji dodali dle požadavků ve formě atomizovaného slitinového prášku, vhodného pro technologii 3D tisku metodou DED. Tato technologie doposud nebyla pro tyto aplikace použita, v literatuře byla nalezena pouze podobná metoda LENS [48].

Nejprve byly navrženy parametry, podle kterých probíhal zkušební tisk a postupně docházelo k jejich optimalizaci. Kontrola vzorků probíhala vizuálně, již v průběhu samotného tisku, kdy bylo patrné, že je vnášeno příliš tepla a vzorky nedržely požadovaný tvar (kvádr 4 x 4 x 3 mm).

Vzorek atomizovaného prášku byl nalepen na vodivou folii a zkontrolován na elektronovém mikroskopu. Z části polotovaru (Obr. 7.1), a z devíti vytištěných vzorků (Obr. 7.5) byly připraveny standartní metalografické vzorky a proběhla kontrola mikrostruktury jak na světelném, tak na elektronovém mikroskopu. Poté následovalo měření mikro a nanotvrdosti. I přes optimalizaci parametrů tisku se nepodařilo vytisknout vzorek ve tvaru kvádrů.

Během dalšího výzkumu je třeba dosáhnout požadované tvarové stability a vytisknout vzorek ve tvaru destičky, který lze zavěsit a nasytit vodíkem pomocí elektrolýzy ve spolupráci s VŠCHT.

7.1 Návrh kompozice slitiny

Za použití Hume-Rotheryho pravidel byl proveden návrh složení slitiny:

- kdy by vypočtená hodnota **nesouladu velikosti atomových poloměrů** (δ), neměla přesáhnout 14 %,
- kdy s vyššími hodnotami parametru **koncentrace valenčních elektronů** (VEC) dochází k destabilizaci vzniklých hydridů, která vede ke snížení úložné kapacity. Při hodnotách $VEC \leq 5$ je předpokládán vznik BCC mřížky a tvorba hydridů s FCC mřížkou,
- kdy s rostoucím rozdílem **elektronegativity** (χ_p) daných prvků klesá rozpustnost a roste tendence k tvorbě intermetalických fází,
- kdy je k dokonalé rozpustnosti podle těchto pravidel vhodné použití prvků se stejnou **krytalovou mřížkou**,

Pro kompozici slitiny byly zvoleny tři prvky Ti, Cr a Nb v ekvatomárním poměru. Vlastnosti těchto prvků jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 1).

Tab. 1: Vlastnosti vybraných prvků

	Obsah prvku [at. %]	Obsah prvku [hm. %]	Atomový poloměr r [pm]	Elektronegativita χ [-]	Atomová hmotnost A_r [-]	Počet valenčních elektronů (VEC)
Ti [HCP/BCC]	0,3334	24,8369	147	1,54	47,87	4
Cr [BCC]	0,3333	26,9712	128	1,66	52	6
Nb [BCC]	0,3333	48,1919	146	1,6	92,91	5

Čistý titan je alotropický kov. Při teplotě okolí má krystalickou mřížku hexagonální tělesně uspořádanou (HCP), ta se označuje jako α -fáze. Při teplotě 882 °C se struktura přeměňuje na kubickou prostorově středěnou (BCC) označovanou jako β -fáze. Příměsi v Ti se dělí podle toho, zda snižují nebo zvyšují teplotu této přeměny [30].

Intersticiální prvky jako kyslík (O), dusík (N), uhlík (C), vodík (H), tvoří intersticiální tuhé roztoky (O, N a C jsou α -stabilizátory, H je β -stabilizátor) nebo křehké oxidy, karbidy, nitridy a hydridy [30].

Substituční prvky jako niob (Nb), tantal (Ta), vanad (V), molybden (Mo) jsou β -izomorfní (BCC) s Ti a nevytvářejí intermetalika – stabilizují β -fázi. A prvky jako chrom (Cr), železo (Fe), měď (Cu), nikl (Ni), paladium (Pd), kobalt (Co), mangan (Mn) a některé přechodové kovy vytvářejí s Ti eutektoidní systém, mají sníženou rozpustnost v α -Ti, snižují teplotu přeměny a stabilizují β -fázi. Přidávají se v kombinaci s β -izomorfními prvky za účelem stabilizace β -fáze a zamezení nebo snížení výskytu intermetalických sloučenin, které vznikají při tepelně-mechanickém zpracování, tepelném zpracování nebo vysokoteplotním použití [30].

Cr a Nb tedy mají pozitivní vliv na stabilizaci β -fáze, a proto předpokládám, že se Ti bude vyskytovat v krystalové mřížce BCC. Vypočítané hodnoty podle Hume-Rotheryho pravidel pro navrhovanou slitinu TiCrNb jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 2).

Tab. 2: Hodnoty pro návrh slitiny dle Hume-Rotheryho pravidel

	Průměrný atomový poloměr r [pm]	Průměrná elektronegativita $\bar{\chi}$ [-]	Nesoulad velikosti atomových poloměrů δ [%]	Paulingova elektronegativita χ_p [%]	Koncentrace valenčních elektronů (VEC)
Titan	140,3	1,6	6,2211	3,0620	4,9999
Chrom					
Niob					

- vypočítaný **nesoulad velikosti atomových poloměrů** (δ) je 6,2 %. Tudíž má slitina tendenci tvořit jednofázový tuhý roztok,
- hodnota **koncentrace valenčních elektronů** (VEC) je 4,99, což splňuje předpoklad vzniku struktury s BCC krystalickou mřížkou a tvorbu stabilních FCC hydridů,
- **Paulingova elektronegativita** (χ_p) dosahuje hodnoty 3 %, jedná se tedy o malý rozdíl elektronegativit prvků, tudíž je předpoklad k dobré rozpustnosti slitiny (žádné hraniční hodnoty zatím nebyly publikovány),

Další dva parametry jsou navrženy zejména pro vysokoentropické slitiny (HEA), ale jsou používány i u slitin se střední entropií (MEA). Jsou to termodynamické parametry směšovací entalpie (ΔH) a velmi důležitý parametr Ω , navržené Yangem a Zangem [36]. Pro výpočet celkové směšovací entalpie navrhované slitiny byly použity směšovací entalpie binárních slitin publikovaných Takeuchim a Inoue [34], které jsou uvedeny v příloze (Příloha 1: Hodnoty směšovacích entalpií).

Tab. 3: Termodynamické parametry

	Teplota tavení T_m [°C]	Teplota varu T_v [°C]	Teplota tavení slitiny T_m [°C]	Směšovací entropie ΔS_{mix} [J/K]	Směšovací entalpie ΔH_{mix} [kJ/mol]	Parametr Ω [-]
Titan	1668	3287	2017	9,13	-5,33	3,92285
Chrom	1907	2671				
Niob	2477	4744				

Ve výše uvedené tabulce (Tab. 3) jsou vidět vypočítané hodnoty termodynamických parametrů. Směšovací entalpie (ΔH) je -5,33 kJ/mol a parametr Ω vyšel 3,92285, což znamená, že slitina má tendenci tvořit tuhý roztok.

7.2 Příprava a optimalizace tisku

Slitinový prášek podle výše zmíněného návrhu byl dodán firmou Advanced Metal Powders s.r.o., která se zabývá přípravou prášků pro aditivní technologii, přímé nanášení, práškovou metalurgii, izostatické lisování a cold spray. Ve firmě nejprve byly objednány čisté kovy, které pravděpodobně minimálně dvakrát přetavili. Přetavená tyč na následujícím obrázku (Obr. 7.1) byla atomizována na prášek, který musí splňovat parametry uvedené v následující tabulce (Tab. 4), aby mohl být použit pro tisk pomocí 3D technologie metodou DED.



Obr. 7.1: Polotovár slitiny TiCrNb

Kontrola prášku

Dodaný atomizovaný prášek je nejprve nutné zkontrolovat.

Tab. 4: Kritéria vlastností prášku pro tisk v MX-Lab

Tvar frakce	Velikost frakce [μm]	Rozložení velikosti	Tekutost [cm^3/s]
kulovitý	45-150	max. 1 % menší než 45 μm	Větší než 1,5
		max. 1 % větší než 150 μm	

Kontrola prášku dle normy ČSN EN ISO 3923-1, spočívá v odměření zkušebního množství prášku za čas pomocí tzv. flow testu, kdy musí dané množství prášku (50 g) protéct zkušební nálevkou. Průměrná hodnota průtoku prášku ze tří měření je 16,81 s.



Obr. 7.2: Flow test prášku

Dále se stanoví sypká hustota prášku, a to pomocí přesypání prášku do nádoby o objemu 25 cm³ a následného zvážení. Průměrná hodnota ze tří měření je 95,13 g. Což odpovídá hustotě 7,8 g/cm³.



Obr. 7.3: Stanovení hustoty prášku

Výsledná tekutost prášku je 2,83 cm³/s, což je vyhovující.

Kontrola tvaru frakce a velikosti kuliček byla provedena pomocí elektronového mikroskopu v následující kapitole (7.5) a byla vyhovující. Dodaná slitina vyhovuje požadovaným parametrům, ale vykazuje známky statického nabití – to může negativně ovlivnit plynulost tečení ze zásobníku prášku.

Optimalizace parametru pro tisk

Pro dosažení požadovaných tvarových a strukturních vlastností vytištěné slitiny bylo potřeba průběžně optimalizovat parametry tisku. Inspirací pro návrh parametrů byly provedené experimenty polského týmu, které jsou popsány v následujících studiích [48,87,88]. Používali metodu LENS a příkon laseru 1x 1000 W s rychlostí posuvu 300 mm/min a 2x 300 W s rychlostí posuvu 90 mm/min.

Nejprve byly stanoveny hodnoty průtoku prášku pomocí provedení kalibrace jeho průtoku tryskou, kdy bylo provedeno 10 měření. Na začátek byla stanovena hodnota na 60. Při tisku prvního vzorku bylo zjištěno, že zvolená hodnota je nevyhovující, jelikož se prášek v půlce cyklu tisku vysypal ze zásobníku najednou ve velkém množství a vytvořil tak na povrchu vzorku homoli, která nemohla být řádně natavena, tak došlo k úpravě na hodnotu 40.

Na základě zjištěných dat byly jako další parametry zvoleny příkon laseru 300 W a rychlost posuvu 150 mm/min. Kvůli jasně viditelnému velkému množství vneseného tepla již při samotném tisku, musely být tyto parametry optimalizovány. Příkon laseru byl postupně snižován a rychlost posuvu byla naopak zvyšována. Velké vnesené teplo může způsobit odpařování prvků a jelikož teplota tavení Nb a teplota vypařování Cr jsou relativně blízko sebe (viz Tab. 3), může docházet k odpařování chromu. Bohužel teplotu v komoře tiskárny nelze zatím měřit.

Mezera mezi jednotlivými liniemi prášku byla nastavena na 0,3 mm, výška vrstvy byla 0,1 mm.

V průběhu tisku bylo očividné, že do vzorků je vnášeno moc tepla, které se v nich akumuluje, a proto bylo nutné zavést delší časovou prodlevu mezi tiskem jednotlivých vrstev. Hodnota byla zvýšena z 1 s na 2 s u vzorku č. 7 a u vzorku č. 10 na 6 s.

Tisk vzorků probíhal na podkladový materiál z oceli. Do spodních vrstev vytištěných vzorků tudíž mohlo difundovat železo, ale vzorek šel snadno oddělit od podkladového materiálu.

Doposud bylo vytištěno devět vzorků ve třech etapách. V první etapě byly vytištěny vzorky č. 1 a 2, v druhé etapě vzorky č. 3, 4, 5 a ve třetí etapě vzorky č. 6, 7, 9 a 10. V průběhu tisku vzorku č. 8 byl proces zastaven, jelikož docházelo k velké akumulaci tepla a bortil se.

Tab. 5: Seznam vyrobených vzorků a parametry tisku

Číslo vzorku	Parametry					
	Příkon [W]	Mezera [mm]	Výška vrstvy [mm]	Rychlost posuvu [mm/min]	Průtok prášku tryskou [-]	Prodleva mezi vrstvami [s]
1	300	0,3	0,1	150	60	1
2	300	0,3	0,1	150	40	1
3	280	0,3	0,1	150	40	1
4	260	0,3	0,1	162	40	1
5	240	0,3	0,1	174	40	1
6	220	0,3	0,1	174	40	1
7	220	0,3	0,1	174	40	2
8	Tisk zastaven					
9	200	0,3	0,1	174	40	1
10	160	0,3	0,1	170	40	6

Vyrobené vzorky byly dále analyzovány za účelem zjištění kvality tisku.

7.3 Použité zkušební metody a zařízení

Pro účely splnění vytyčených cílů diplomové práce, byla provedena následující měření a analýzy:

- mikrostrukturní analýza pomocí světelné a elektronové mikroskopie,
- zjištění mechanických vlastností – tvrdost dle Vickerse a zkouškou nanoindentace k zjištění redukovaného modulu pružnosti,

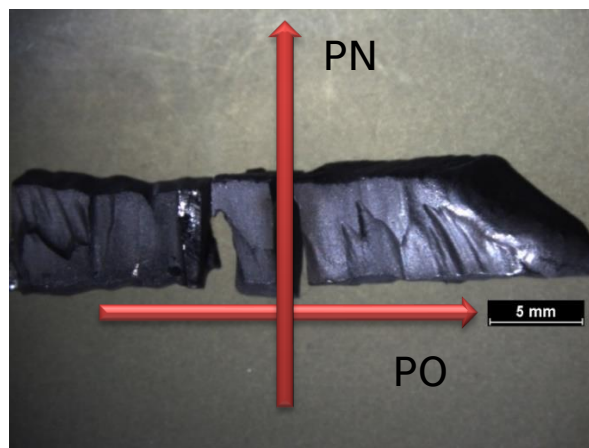
Pro měření byla použita následující zařízení:

- stereomikroskop Nikon SMZ 1500 vybavený CCD kamerou,
- metalografický světelný mikroskop Zeiss Neophot 32 – vybavený CCD kamerou a softwarem NIS Elements,
- skenovací elektronový mikroskop JEOL JSM-7600F s EDXS detektorem Oxford X- Max 80 mm²,
- Automatický tvrdoměr Struers Duramin 40AC3,
- nanotvrdoměr Nanotest,

Příprava vzorků

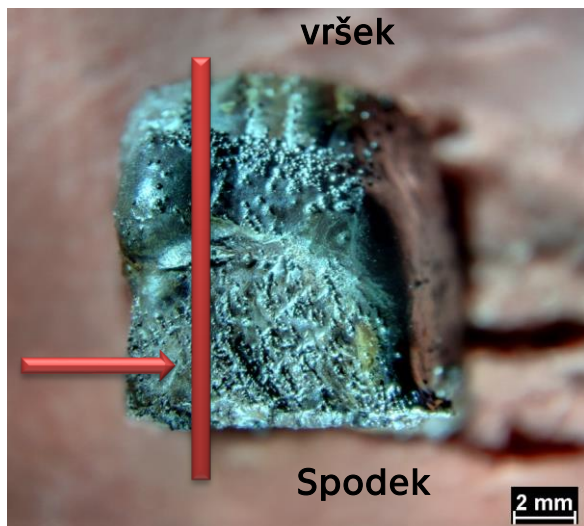
Před samotnou mikrostrukturní analýzou byly nejprve pořízeny makrosnímky polotovaru (Obr. 7.4) a vytištěných vzorků, které jsou na následujících snímcích (Obr. 7.5 a Obr. 7.6) na stereomikroskopu Nikon SZM 1500.

Polotovaz byl dále rozřezán na metalografické pile LECO MSX 255. Mikrostruktury byly sledovány v příčném (PN - Obr. 7.7) a podélném směru (PO - Obr. 7.8)



Obr. 7.4: Část neatomizovaného polotovaru

Na následujícím snímku (Obr. 7.5) je znázorněn směr pohledu na makrostrukturu vytištěných vzorků. Červená šipka znázorňuje směr pohledu na mikrostrukturu. Na dalším snímku (Obr. 7.6) je pohled shora na vzorek č. 7. Ze snímků je zřejmé, že vzorky nemají požadovaný tvar, a proto je nutné dále optimalizovat parametry tisku.



Obr. 7.5: Pohled z boku na vzorek č.7



Obr. 7.6: Pohled na vršek vzorek č.7

Všechny vytištěné vzorky i vzorky z polotovaru byly standardně metalograficky připraveny, zafixovány do bakelitového prášku na lisu LECO MX400, poté následovalo broušení na automatické brusce/leštičce LECO GPX 300 pomocí brusného papíru o zrnitosti 80, 160, 240, 320, 600. K vyleštění vzorků bylo použito leštící plátno s leštící suspenzí Collodial Silica 0,05 μ m.

7.4 Světelná mikroskopie

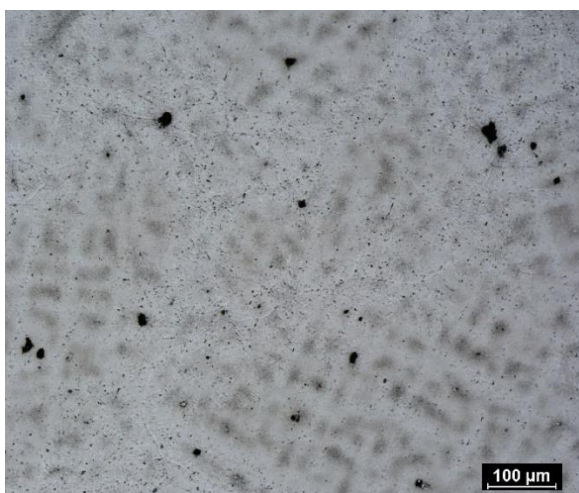
Mikrostrukturní analýza polotovaru a vytištěných vzorků byla provedena na metalografickém mikroskopu Carl Zeiss Neophot 32 vybaveného CCD kamerou a SW NIS Elements.

Polotovar

Mikrostruktura polotovaru je zdokumentována na následujících snímcích (Obr. 7.7 a Obr. 7.8). Základní materiál v příčném i podélném směru vykazuje hrubou dendritickou strukturu, ve které jsou patrné vměšky.



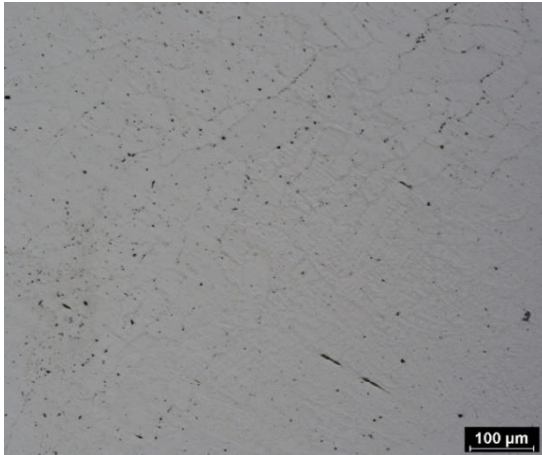
Obr. 7.7: Polotovar PN



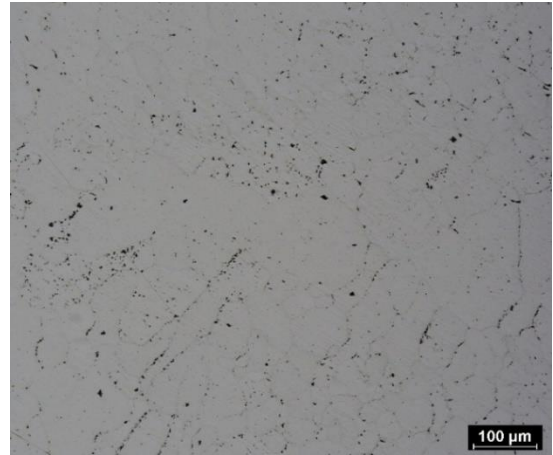
Obr. 7.8: Polotovar PO

Vzorek č. 1 a 2

Ve spodní části vzorku č. 1 lze vidět primární zrna s dendritickým charakterem. V mikrostruktuře je též patrný velký podíl vměstků po hranicích zrn. Na hranicích zrn dochází také k výrazné segregaci (Obr. 7.10). Na vršku vzorku č. 1 (Obr. 7.11), je zřejmá pórovitost z důvodu nevhodně zvolených parametrů tisku, kdy byl prášek ze zásobníku vysypán v příliš velkém množství. Na povrchu a pod povrchem vzorku jsou jasně identifikovatelné jednotlivé jemně natavené kuličky prášku, které mohly být v průběhu přípravy vzorků ze struktury vytrženy. Vzorek č. 2 má ve spodní části (Obr. 7.13) jemnější strukturu nežli vzorek č. 1 a ve vrchní části již nevykazuje pórovitost (Obr. 7.14).



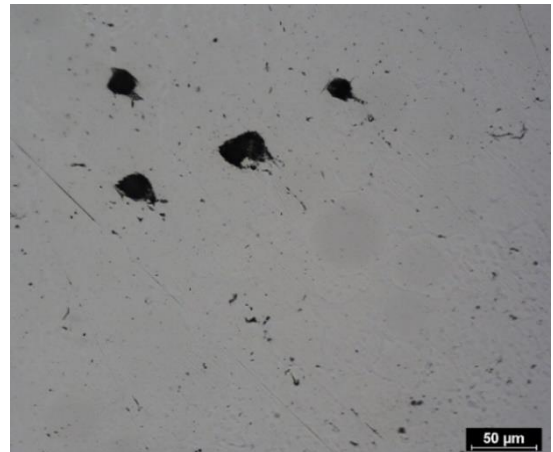
Obr. 7.9: Spodní část vzorku č.1



Obr. 7.10: Střední část vzorku č. 1



Obr. 7.11: Vrchní část vzorku č.1



Obr. 7.12: Detail vrchní části vzorku č.1



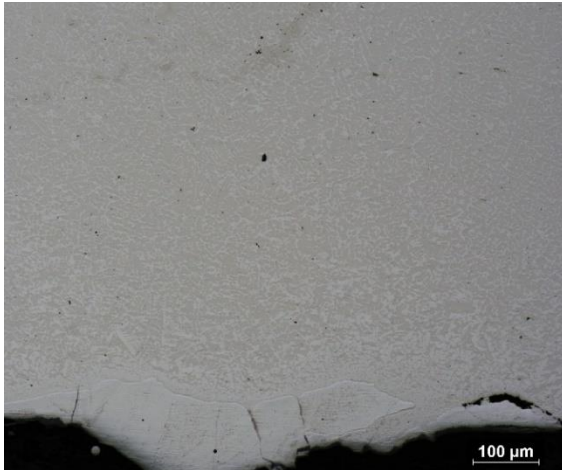
Obr. 7.13: Spodní část vzorku č.2



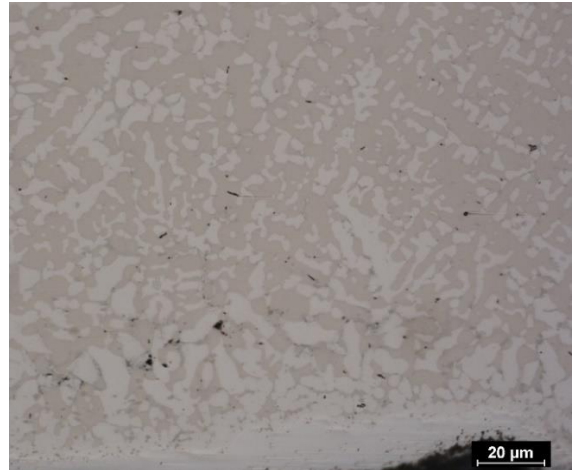
Obr. 7.14: Vrchní část vzorku č. 2

Vzorky č. 3, 4 a 5

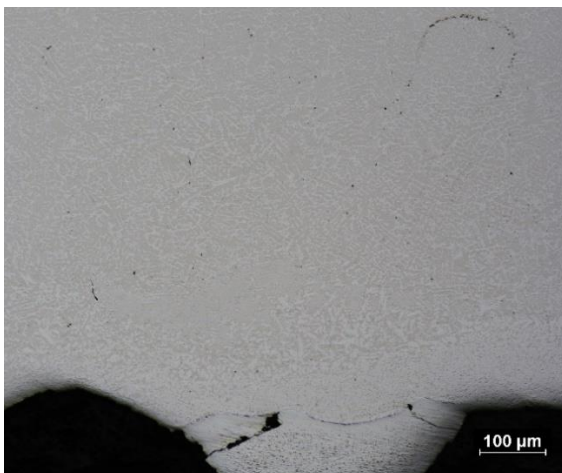
V mikrostruktuře vzorku č. 3 jsou zřejmá jemnější primární zrna než u vzorku č. 2 a o málo hrubší než u vzorku č. 4 a 5. Zrna ve všech mikrostrukturách mají dendritický charakter a po jejich hranicích je patrná postupná segregace, patrně chromu, což bude potřeba potvrdit na elektronovém mikroskopu. Tato série vzorků vykazuje nižší podíl vměstků, než byl u vzorku č. 1 a 2. U vzorku č. 5 (Obr. 7.19) je vidět, že má oproti vzorku č. 3 a 4 celistvou spodní část, proto byl vybrán pro další podrobnější studium na elektronovém mikroskopu.



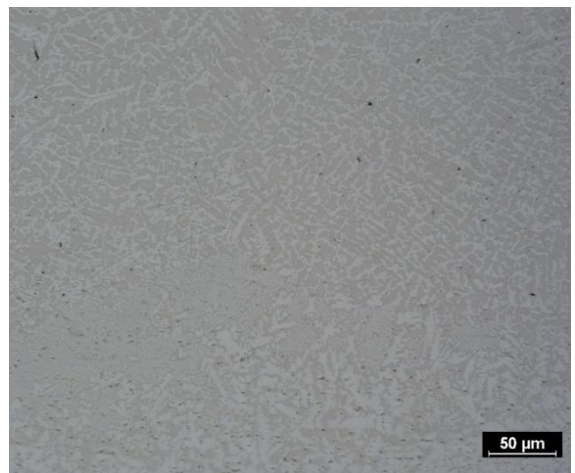
Obr. 7.15: Spodní část vzorku č.3



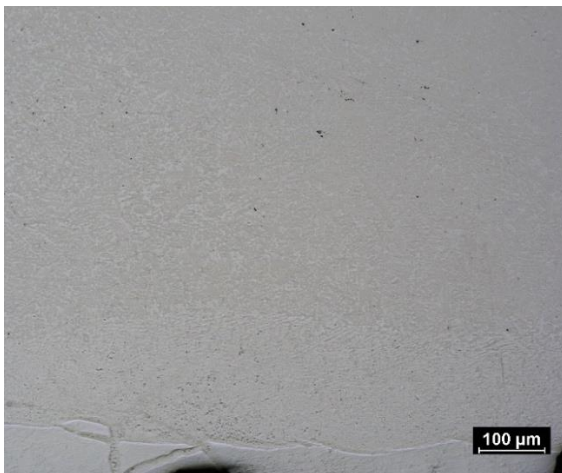
Obr. 7.16: Detail spodní části vzorku č.3



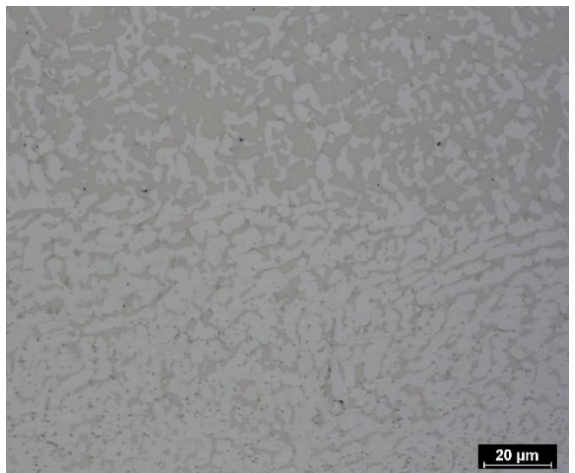
Obr. 7.17: Spodní část vzorku č. 4



Obr. 7.18: Střední část vzorku č. 4



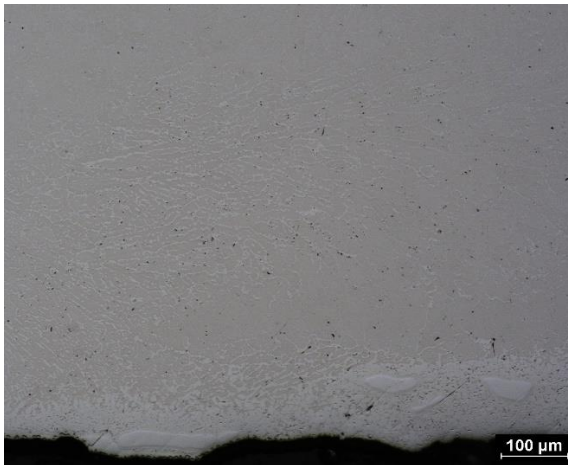
Obr. 7.19: Spodní část vzorku č.5



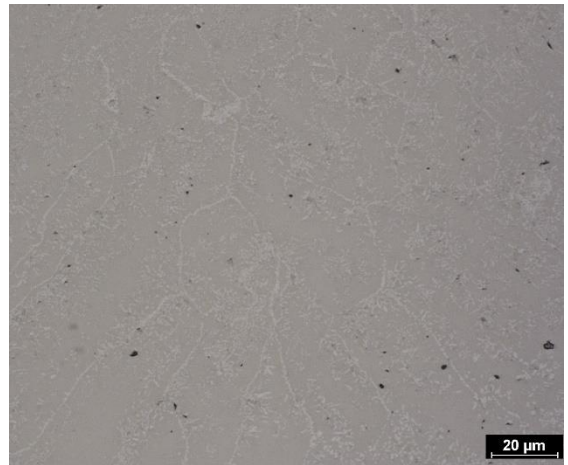
Obr. 7.20: Detail spodní části vzorku č. 5

Vzorky č. 6 a 7

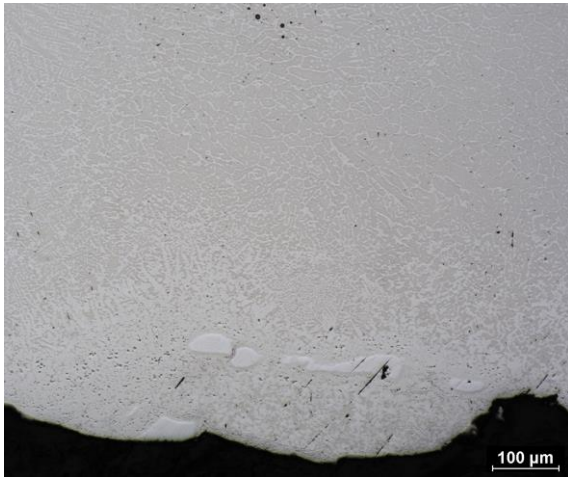
V mikrostruktuře vzorku č. 6 a 7 jsou zřejmá jemnější primární zrna než u vzorku č. 5. Zrna v obou mikrostrukturách mají dendritický charakter s nahodilou orientací a po jejich hranicích je patrná postupná segregace. Vzorek č. 7 vykazuje vyšší podíl pravděpodobně karbidických vměstků, než byl u vzorku č. 5.



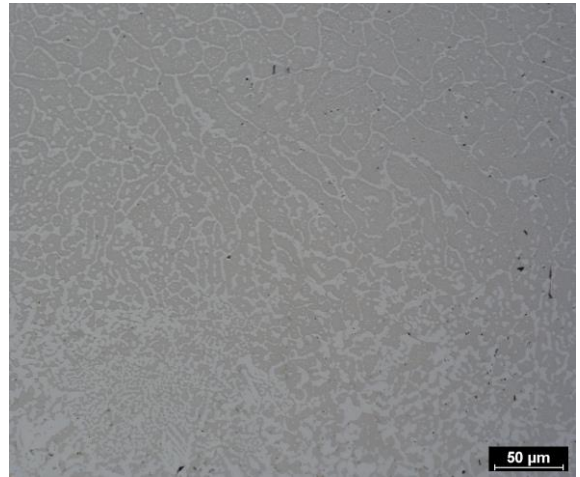
Obr. 7.21: Spodní část vzorku č. 6



Obr. 7.22: Detail střední části vzorku č. 6



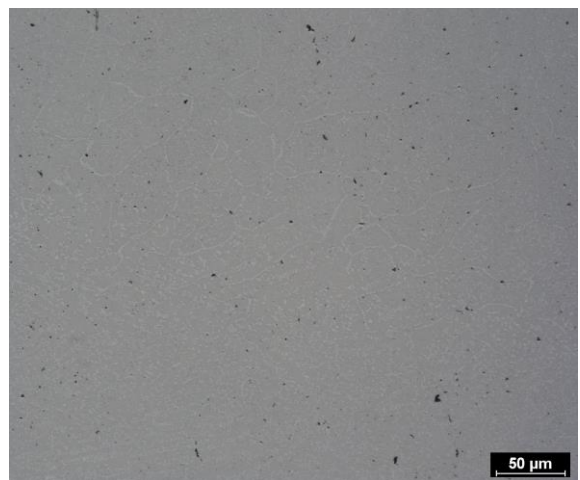
Obr. 7.23: Spodní část vzorku č. 7



Obr. 7.24: Detail spodní části vzorku č. 7



Obr. 7.25: Střední část vzorku č. 7



Obr. 7.26: Detail střední části vzorku č. 7

Vzorek č. 9

Ve spodní části vzorku č. 9 na následujícím snímku (Obr. 7.28) je zřetelný rozdíl spodních vrstev tisku proti vyšším vrstvám. Ve střední a vrchní části jsou patrné krystalizační zárodky dendritické segregace. Vzorek ale vykazoval vyšší podíl vměstků po hranicích zrn, než bylo u předchozích vzorků.



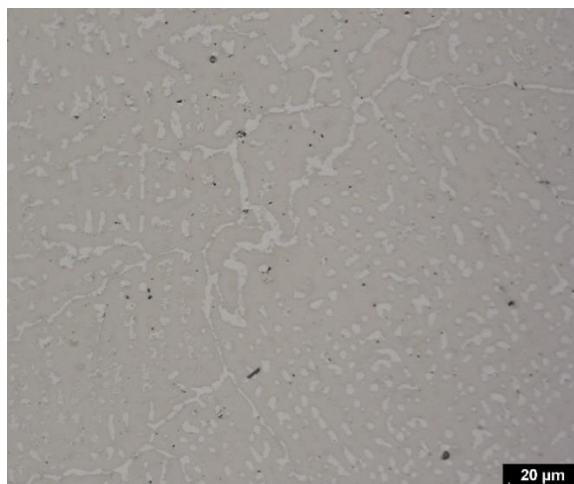
Obr. 7.27: Spodní část vzorku č. 9



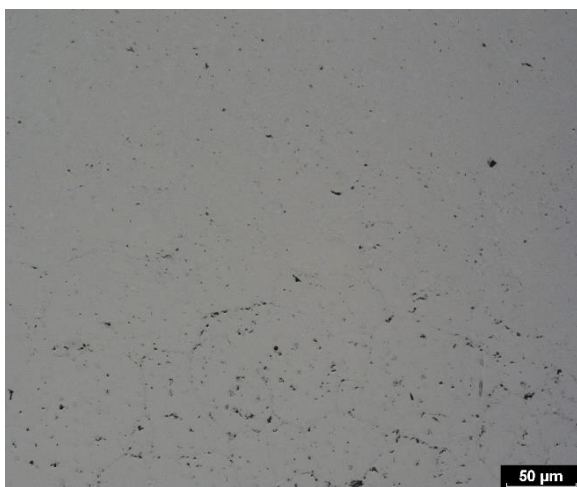
Obr. 7.28: Detail spodní části vzorku č. 9



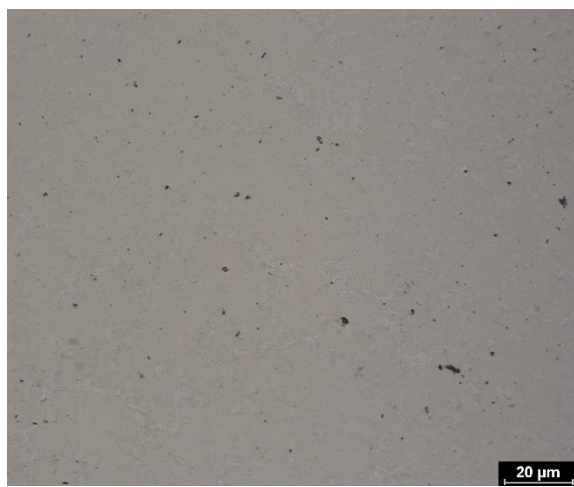
Obr. 7.29: Střední část vzorku č. 9



Obr. 7.30: Detail střední části vzorku č. 9



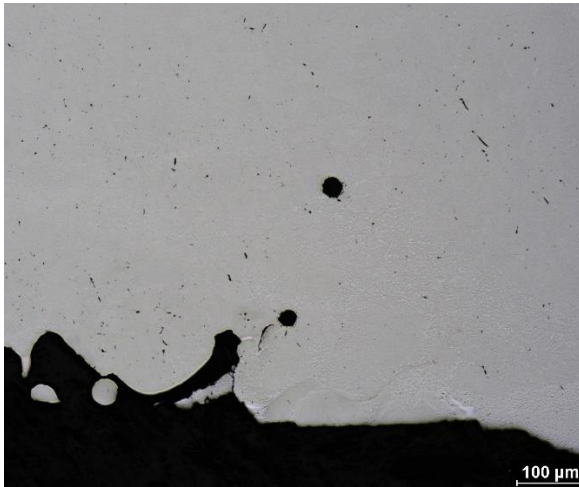
Obr. 7.31: Povrch vzorku č. 9



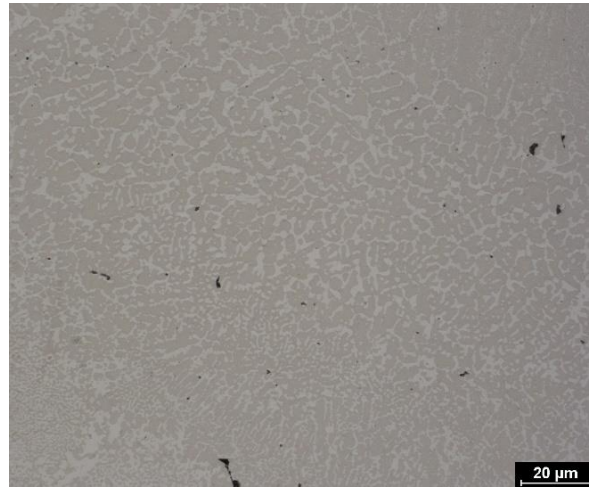
Obr. 7.32: Detail povrchu vzorku č. 9

Vzorek 10

U vzorku č. 10 se podařilo dosáhnout jemnější dendritické struktury s nahodilou orientací zrn, než u vzorku č. 9. Na povrchu jsou vidět jemně natavené slitinové kuličky prášku. Vzorek č. 10 vykazoval největší tvarovou stabilitu při tisku.



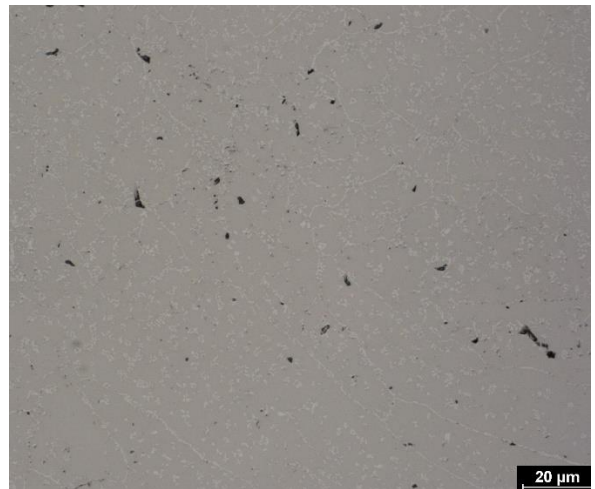
Obr. 7.33: Spodní část vzorku č. 10



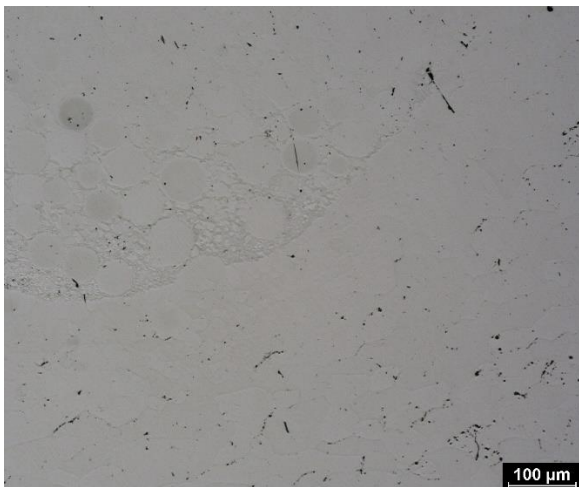
Obr. 7.34: Detail spodní části vzorku č. 10



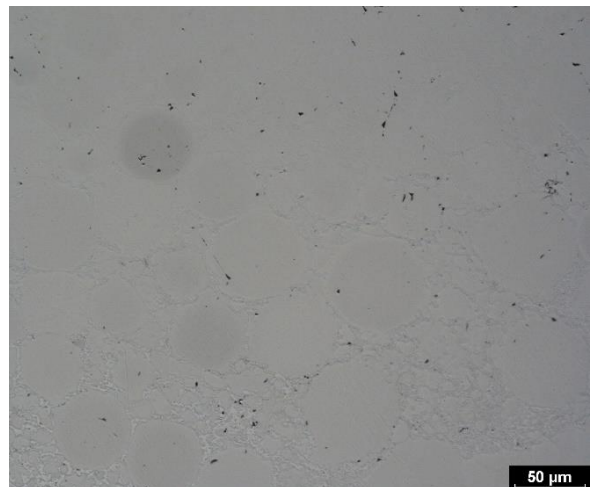
Obr. 7.35: Střední část vzorku č. 10



Obr. 7.36: Detail střední části vzorku č. 10



Obr. 7.37: Povrch vzorku č. 10



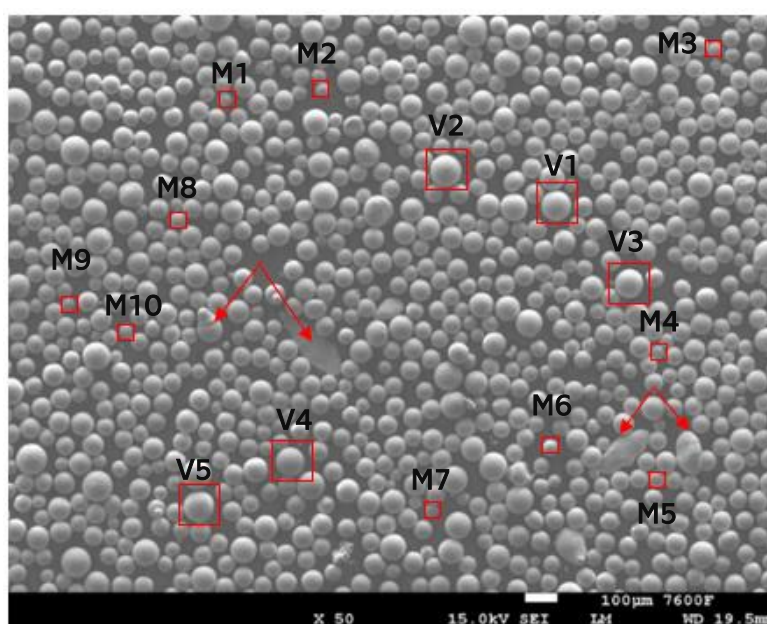
Obr. 7.38: Detail povrchu vzorku č. 10

7.5 Elektronová mikroskopie

Mikrostrukturní analýza pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F byla provedena na dodaném polotovaru, slitině ve formě prášku, který byl nalepen na vodivou fólii a na vytištěných vzorcích č. 1, 2, 5 a 10. Ke kvalitativní analýze chemického složení byl použit energiově disperzní analyzátor EDXS s detektorem Oxford X-Max 80 mm².

Prášek

Při analýze slitinového prášku byla na následujícím snímku (Obr. 7.39) určena velikost částic, a zkontrolován tvar částic dle požadavků uvedených v předchozí tabulce (Tab. 4). Kontrolované velikosti kuliček jsou v následující tabulce (Tab. 6), pět náhodně vybraných velkých kuliček splňuje hodnotu $1\% \geq 145\ \mu\text{m}$. Malých kuliček bylo kontrolováno deset a splňují předepsanou hodnotu $1\% \leq 45\ \mu\text{m}$. Bylo nalezeno několik frakcí jiného nežli kulovitého tvaru, které jsou označené šipkou. Prášek splňuje předepsanou velikost i tvar.

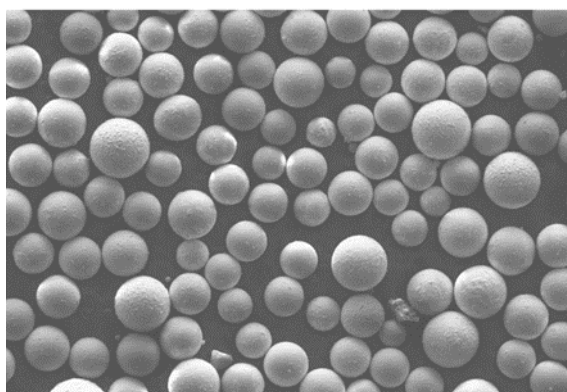


Obr. 7.39: Vzorek prášku pro určení velikosti a tvaru

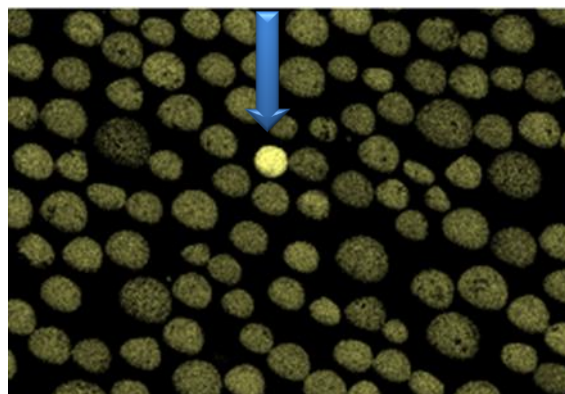
Tab. 6: Velikost změřených kuliček

Kulička	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10
Velikost [μm]	45	48	53	51	55	51	46	50	53	49
Kulička	V1	V2	V3	V4	V5					
Velikost [μm]	110	107	115	114	122					

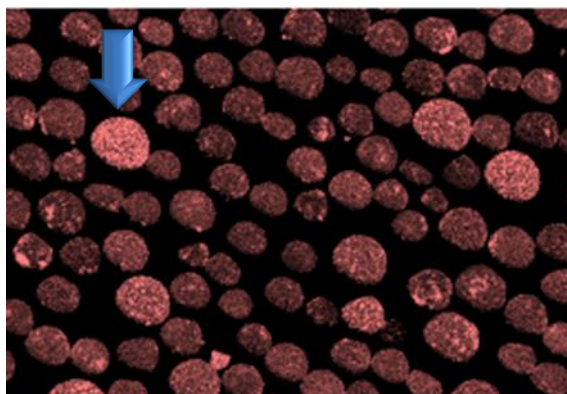
Plošná chemická analýza na následujících snímcích (Obr. 7.40) ukazuje, že jednotlivé kuličky mají charakter slitiny. Ovšem některé menší kuličky obsahují převážně Ti, a některé větší kuličky obsahují převážně Cr. Kuličky s větším zastoupením Ti a Cr silně oxidují, jak je vidět na dalším snímku (Obr. 7.41). Nb se ve slitině vyskytuje rovnoměrně, kromě kuliček, které jsou tvořeny převážně Ti a Cr.



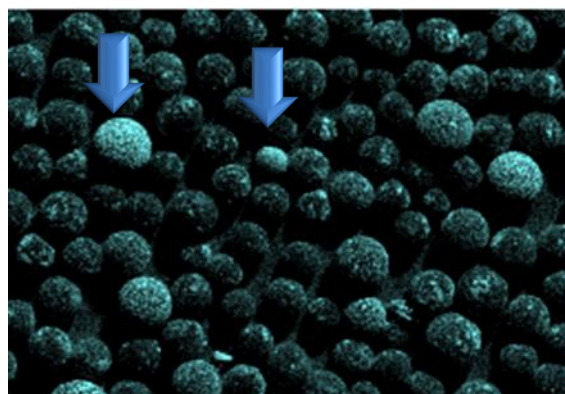
Electron Image 1



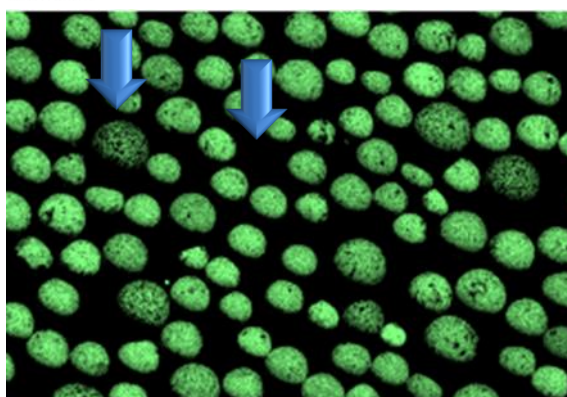
Ti Ka1



Cr Ka1

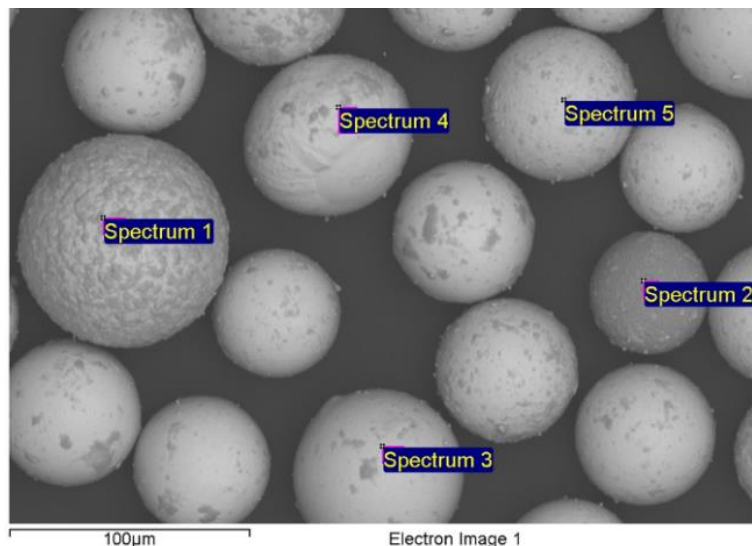


O Ka1



Nb La1

Obr. 7.40: Plošná chemická analýza slitinového prášku



Obr. 7.41: Vybrané oblasti pro kontrolu chemického složení

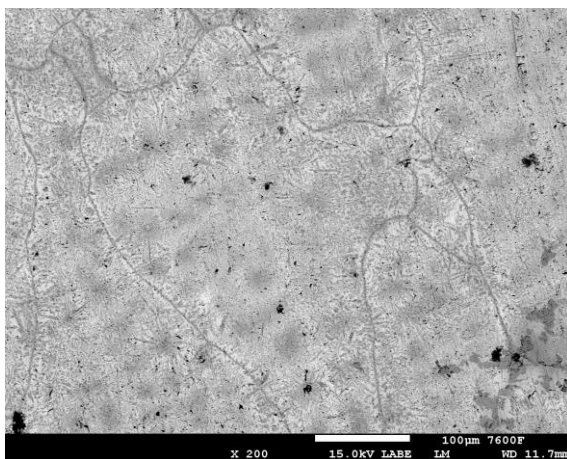
Bodová chemická analýza byla provedena na pěti vybraných kuličkách (Obr. 7.41). Hodnoty s naměřeným chemickým složením jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 7). Stanovení obsahu kyslíku je zavádějící, protože se jedná o lehký prvek. Přesto je na vzorku vidět a pomocí chemické analýzy je potvrzené, že prášek podléhá oxidaci. Bodová analýza kuličky 1 (Spektrum 1) potvrdila, že se jedná o kuličku tvořenou převážně Cr. Kulička 2 (Spektrum 2) je silně zoxidovaná a tvořená převážně Ti. Kuličky 3, 4 a 5 (Spektrum 3, 4 a 5) mají slitinový charakter.

Tab. 7: Chemické složení vzorku prášku [hm. %]

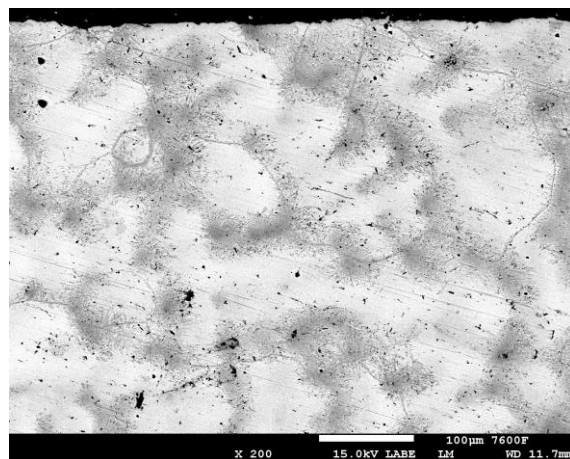
Spektrum	O	Ti	Cr	Nb
1	3,27	11,10	79,22	6,40
2	26,69	69,91	2,42	0,98
3	1,83	23,40	59,06	15,71
4	3,57	24,06	51,14	21,23
5	3,11	31,86	37,11	27,92

Polotovar

Na snímcích polotovaru (Obr. 7.42 a Obr. 7.43) je jasně vidět hrubá licí dendritická mikrostruktura a hranice velkých primárních zrn.

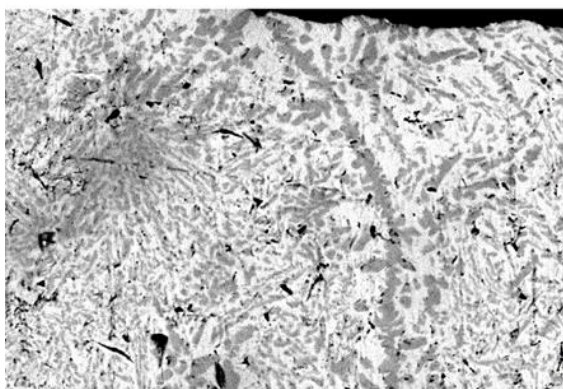


Obr. 7.42: Jádru polotovaru PN

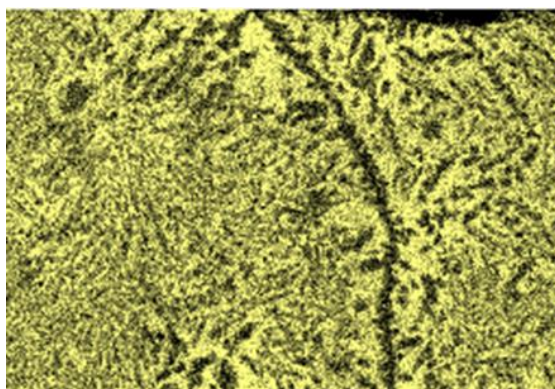


Obr. 7.43: Povrch polotovaru PO

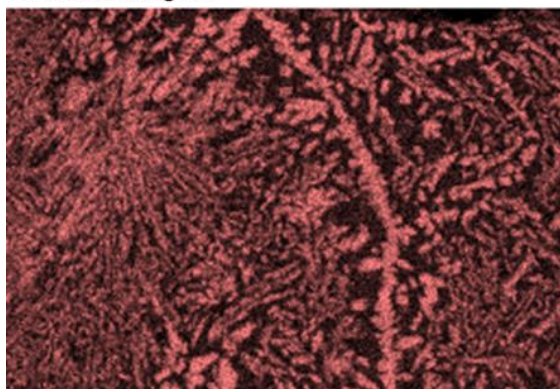
Na plošné chemické analýze polotovaru na následujícím snímku (Obr. 7.44) je po hranicích zrn vidět segregace Cr i postupná segregace Ti, Nb zůstává uvnitř zrn



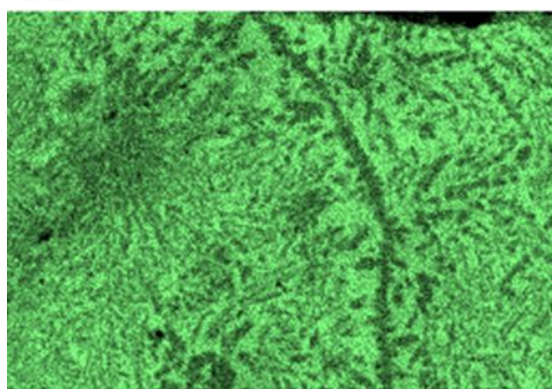
Electron Image 1



Ti Ka1



Cr Ka1



Nb La1

Obr. 7.44: Plošná chemická analýza polotovaru PN.

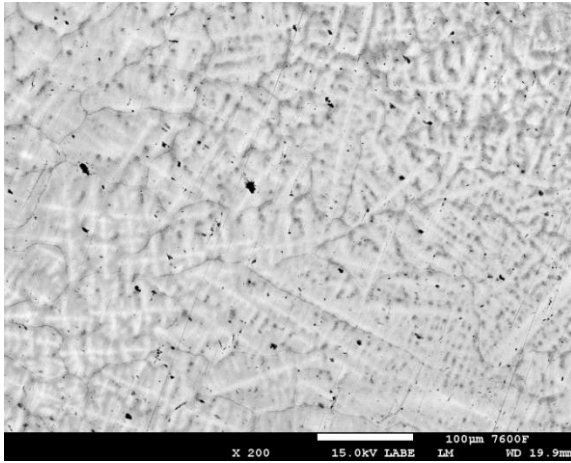
Hodnoty Al, Si, Ca a Fe jsou na hraně chyby měření, do vzorku se mohly dostat při přípravě. V případě lehkých prvků C a O, jsou hodnoty silně zavádějící, ukazují ale na kontaminaci vzorků, způsobenou jejich přípravou a manipulací. Hodnoty Ti, Cr, Nb uvedené v následující tabulce (Tab. 8), jsou nízké oproti předpokládanému ekvatomárnímu složení.

Tab. 8: Chemické složení vzorku PN [hm.%]

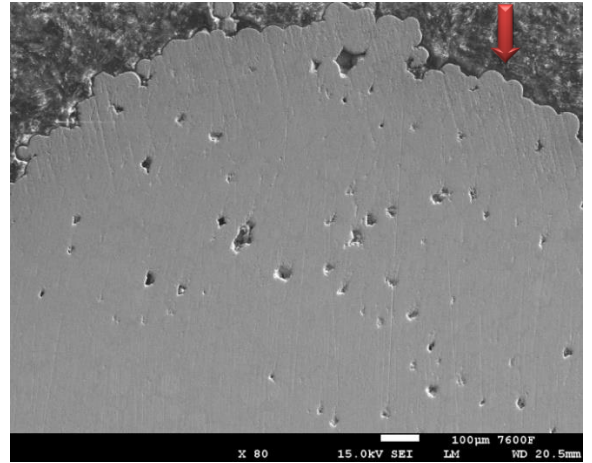
	C	O	Al	Si	Ca	Ti	Cr	Fe	Nb
Celá oblast	25,73	17,29	0,31	1,47	0,45	12,09	14,33	0,25	28,08

Vzorek č.1

Ve spodní části vzorku na snímku vlevo (Obr. 7.45) jsou vidět primární zrna s dendritickou strukturou. Na dalším snímku (Obr. 7.46) je vidět velká pórovitost na vrchní části vzorku č. 1. Na povrchu jsou vidět jemně natavené slitinové kuličky.

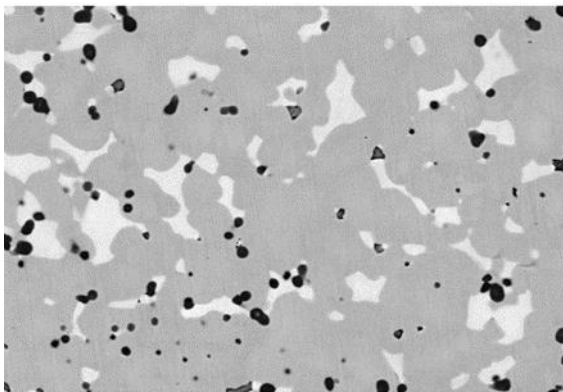


Obr. 7.45: Spodní část vzorku č.1

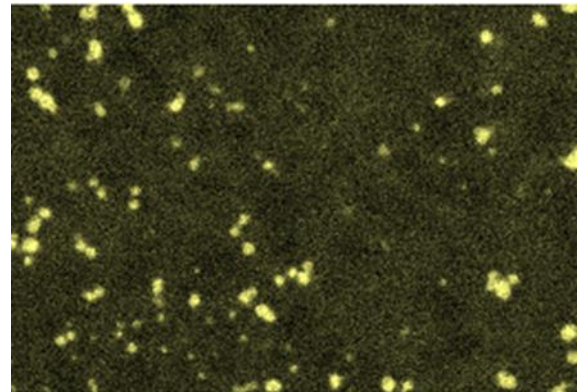


Obr. 7.46: Vrchní část vzorku č.1

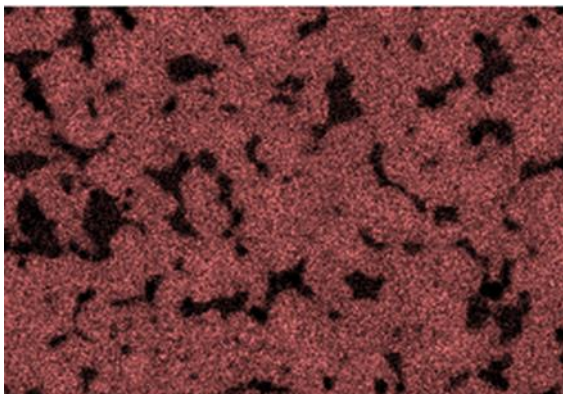
Plošná chemická analýza spodní části vzorku č.1 je na následujících snímcích (Obr. 7.47). Ti má tendence postupné segregace na hranicích zrn a tvoří pravděpodobně karbidické částice. Cr a Fe segregují po hranicích zrn a vyskytují se přibližně ve stejných oblastech. Nb se, kromě míst s velkým obsahem Ti, vyskytuje v celé struktuře se zvýšeným podílem uvnitř zrn.



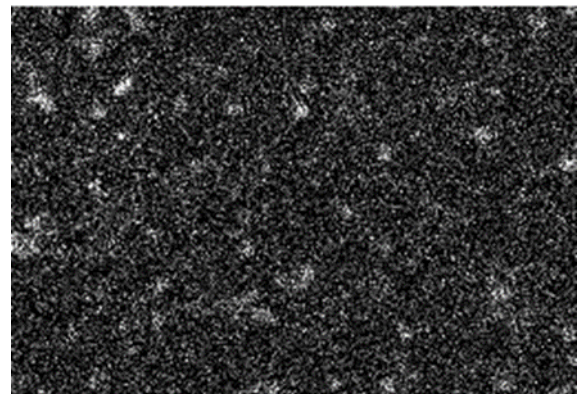
Electron Image 1



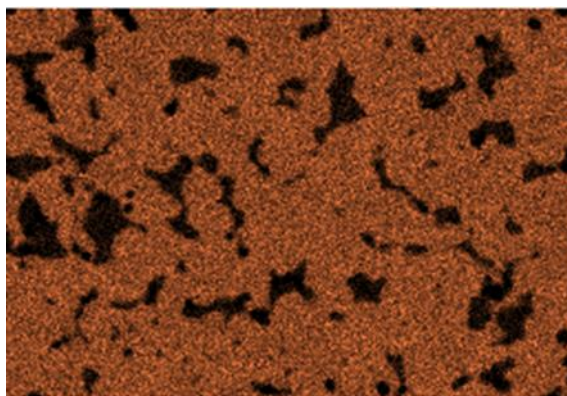
Ti Ka1



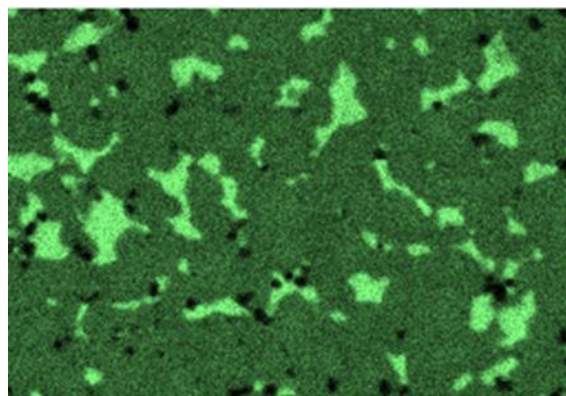
Cr Ka1



C Ka1_2



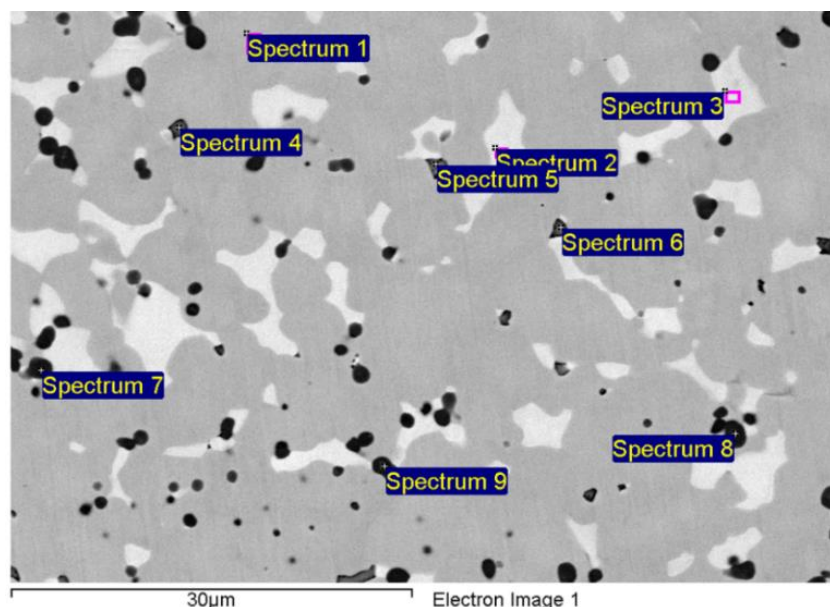
Fe Ka1



Nb La1

Obr. 7.47: Plošná chemická analýza spodní části vzorku č. 1

Ve stejné oblasti (Obr. 7.48) byla provedena i bodová analýza, a byl zjištěn výskyt dalších prvků jako je uhlík, kyslík, železo a měď. Fe do spodní části vzorku difunduje z podložky. Kontaminace Cu nastala pravděpodobně zbytkovým množstvím prášku po předchozím tisku. Přítomnost O je způsobena oxidací vzorku. Kontaminace C byla způsobena pravděpodobně v průběhu přípravy vzorku.



Obr. 7.48: Bodová analýza chemického složení vzorku č. 1

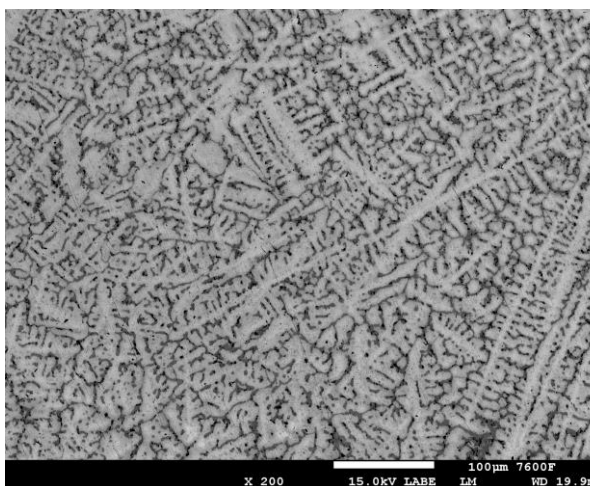
Hodnoty bodové analýzy jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 9). V oblasti 1 (Spektrum 1) je zřejmý velký výskyt Fe. V nejsvětlejších oblastech 2 a 3 (Spektrum 2, 3) je mírně zvýšený obsah Nb, nižší obsah Ti, ale velmi nízký obsah Cr (oproti požadovanému ekvatomárnímu složení). Oblasti 4, 5 a 6 (Spektrum 4, 5, 6) obsahují velké procento nečistot Fe a Cu, v oblasti 4 a 6 je optimální množství Ti, a naopak Cr a Nb nejsou zastoupeny v dostatečné míře. V nejtmařejších oblastech 7, 8 a 9 (Spektrum 7, 8, 9) je vysoký obsah Ti, a naopak nízký obsah Nb a prakticky žádný Cr.

Tab. 9: Chemické složení spodní části vzorku č. 1 [hm.%]

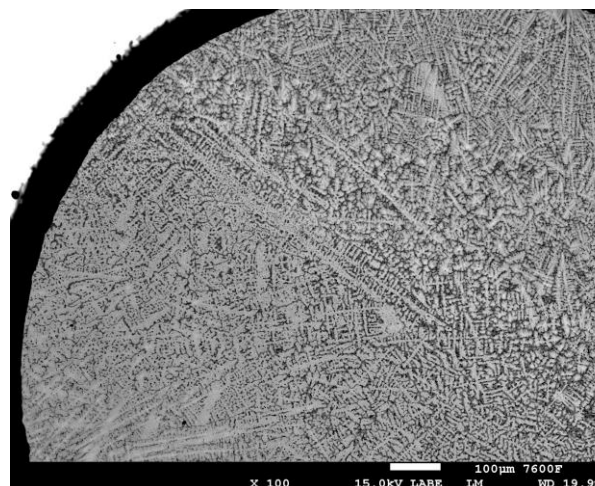
Spektrum	C	O	Ti	Cr	Fe	Cu	Nb
1	10,25	4,56	15,28	15,55	23,86	-	30,50
2	14,01	5,91	17,39	3,51	5,50	-	53,68
3	12,24	5,04	18,57	4,64	7,31	0,43	51,77
4	16,51	11,30	32,33	5,20	20,37	4,15	10,14
5	20,05	8,31	19,87	8,91	20,20	4,06	18,60
6	17,08	9,53	32,19	5,02	20,36	4,82	11,00
7	10,90	10,98	64,66	0,99	1,48	-	10,99
8	11,94	10,92	64,48	1,05	1,52	-	10,09
9	10,61	10,98	63,19	0,86	1,19	0,52	12,65
Celá oblast	10,94	4,89	17,91	13,12	21,38	0,52	31,21

Vzorek č. 2

Vzorek č. 2 na následujících snímcích (Obr. 7.49 a Obr. 7.50) má hrubou licí dendritickou mikrostrukturu s nahodilou orientací zrn. Hranice primárních zrn jsou málo výrazné.



Obr. 7.49: Spodní část vzorku č.2

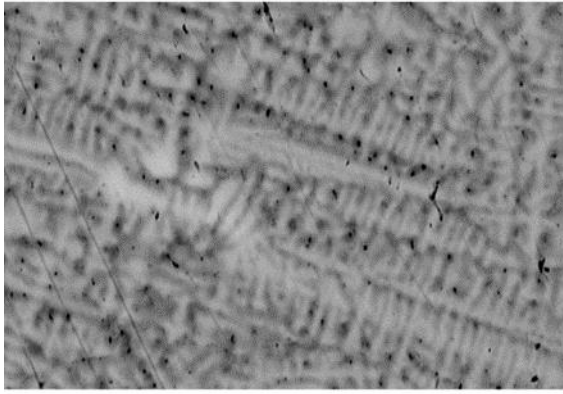


Obr. 7.50: Střední část – přehled vzorku č.2

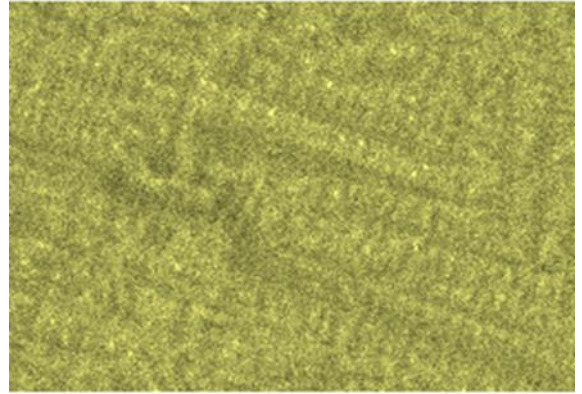
Plošná chemická analýza ze spodní části vzorku č. 2 je na následujících snímcích (Obr. 7.51). Ti segreguje směrem k hranicím zrn, Cr segreguje přímo na hranicích zrn, zatímco Nb zůstává uvnitř zrn. Dochází rovněž k oxidaci Cr a Ti. V tabulce (Tab. 10) je uvedené změřené chemické složení. Ti a Nb jsou zastoupeny skoro v požadovaném ekvatomárním poměru, ale obsah Cr je příliš nízký, dochází pravděpodobně k jeho odpařování z důvodu vysoké teploty při tisku.

Tab. 10: Hodnoty plošné chemické analýzy střední části vzorku č. 2

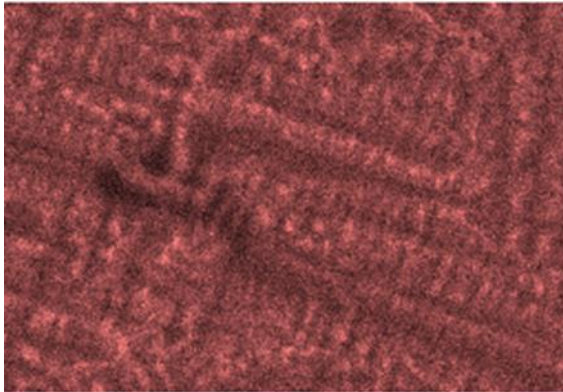
	O	Ti	Cr	Fe	Nb
At.%	15,58	29,48	21,81	1,21	31,91
Hm.%	4,28	24,23	19,46	1,16	50,87



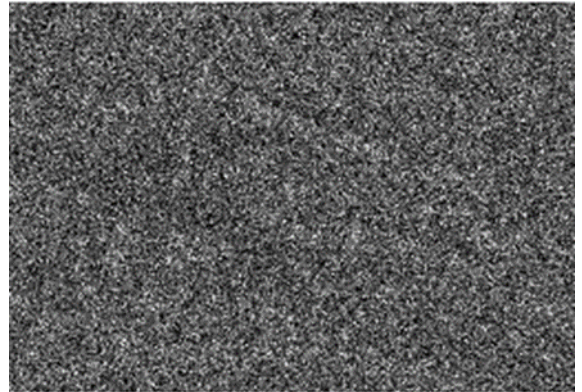
Electron Image 1



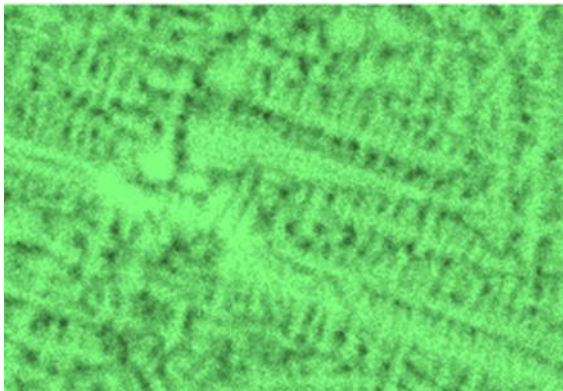
Ti Ka1



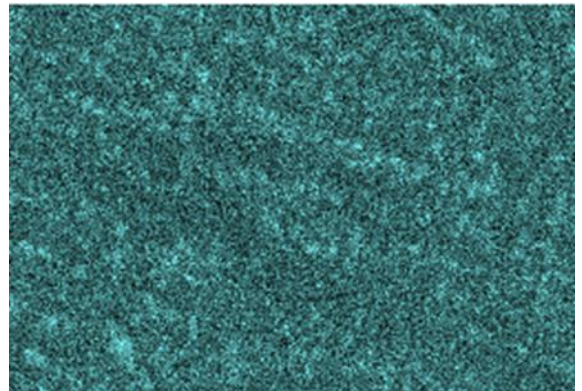
Cr Ka1



Fe Ka1

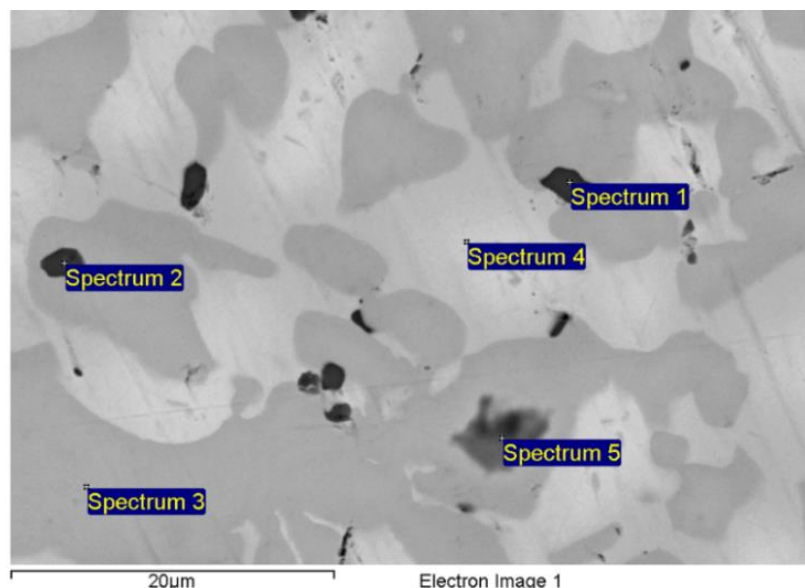


Nb La1



O Ka1

Obr. 7.51: Plošná chemická analýza střední části vzorku č. 2



Obr. 7.52: Bodová chemická analýza spodní části vzorku č. 2

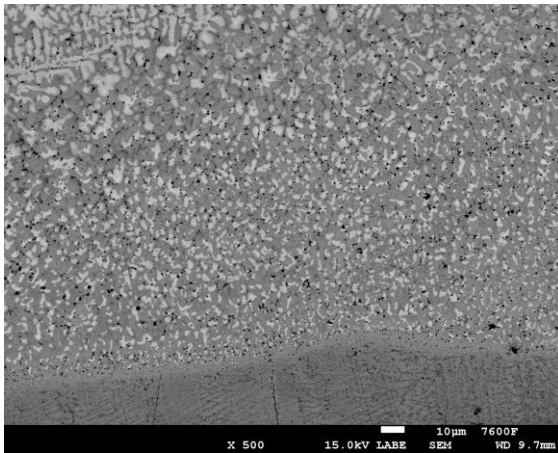
V následující tabulce (Tab. 11) jsou vidět naměřené hodnoty z bodové analýzy chemického složení spodní části vzorku který je na předchozím snímku (Obr. 7.52), tmavé oblasti 1 a 2 (Spektrum 1, 2) jsou bohaté na Ti a C, to může znamenat, že se zde pravděpodobně tvoří karbidy. Tyto oblasti jsou naopak velmi ochuzené o Nb, a Cr se v nich téměř nevyskytuje. Šedá oblast (Spektrum 3) obsahuje optimální množství Cr a snížené množství Ti a Nb oproti požadovanému množství. Světlá oblast (Spektrum 4) je oblast bohatá na Nb, kterého je zde o něco málo vyšší množství než požadované. Oblast 5 (Spektrum 5) je pravděpodobně pór.

Tab. 11: Chemické složení spodní části vzorku č. 2 [hm. %]

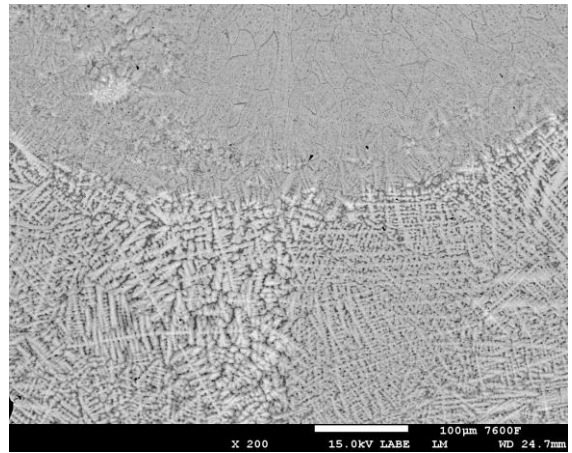
Spektrum	C	O	Ti	Cr	Fe	Nb
1	16,4	-	73,18	0,51	0,38	9,53
2	15,82	-	72,76	0,8	0,42	10,2
3	8,76	3,48	10,75	30,3	11,8	34,91
4	9,55	4,94	19,81	6,9	3,97	54,83
5	42,83	12,01	5,79	15,42	6,06	17,89

Vzorek 5

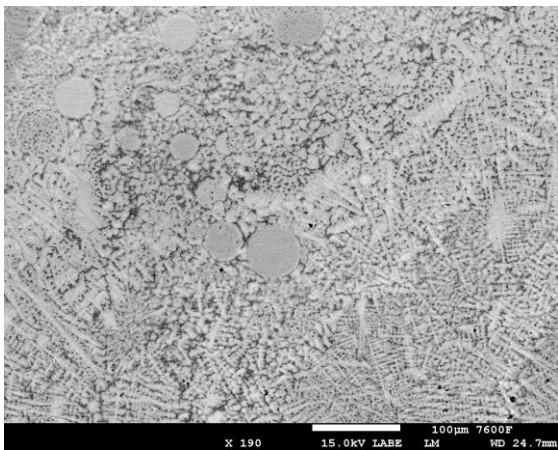
Na snímku (Obr. 7.53) je ve spodní části vidět velmi jemnozrnná licí struktura, která se směrem vzhůru mění na hrubší licí dendritickou strukturu. Na dalším snímku (Obr. 7.56) jsou v detailu vidět jemně natavené slitinové kuličky.



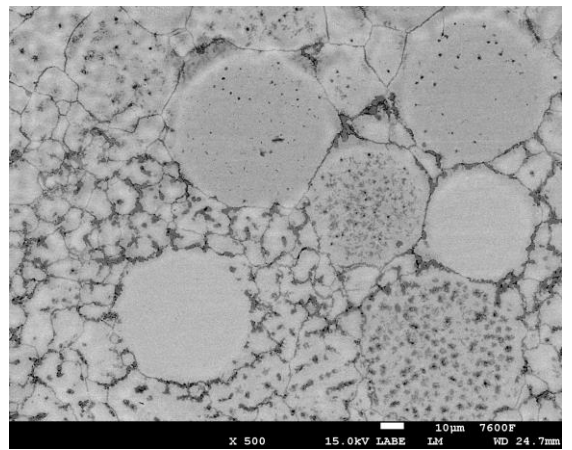
Obr. 7.53: Spodní část vzorku č. 5



Obr. 7.54: Střední část vzorku č. 5

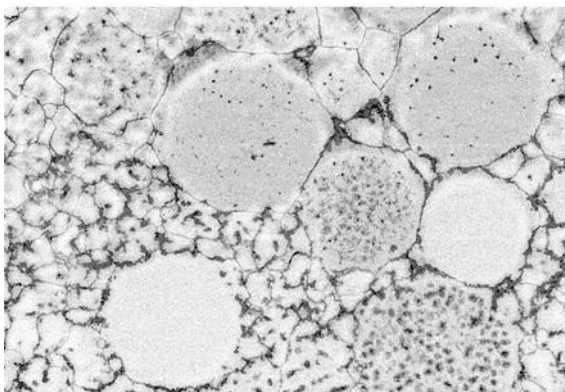


Obr. 7.55: Vrchní část vzorku č. 5

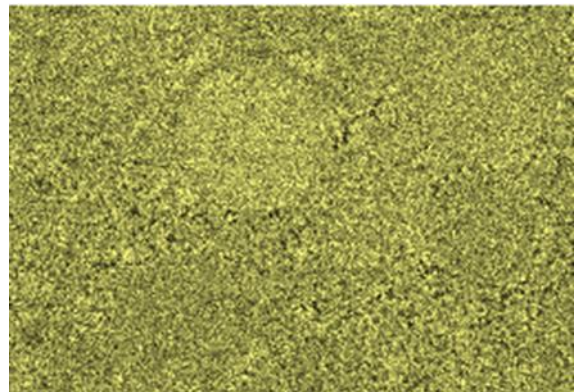


Obr. 7.56: Detail vrchní části vzorku č. 5

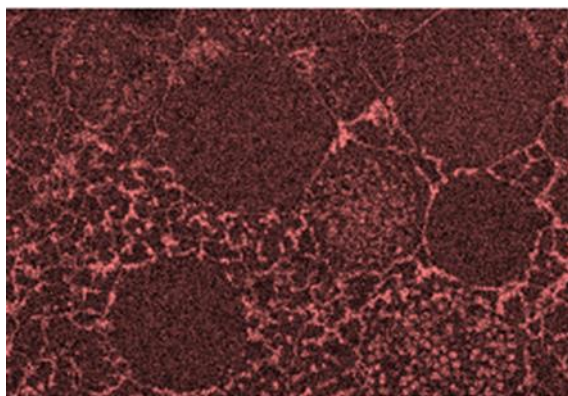
Z plošné chemické analýzy z vrchní části vzorku na následujících snímcích (Obr. 7.57) je opět zřejmé, že dochází k výrazné segregaci Cr na hranicích zrn, zatímco Ti segreguje k hranicím zrn v menší míře. Nb je na hranicích zrn málo zastoupen a zůstává uvnitř zrn. K oxidaci dochází zejména v oblastech s vysokým výskytem Ti a Cr. Výsledné hodnoty plošné chemické analýzy jsou barevně zvýrazněné v následující tabulce (Tab. 12). Vzhledem k požadovanému ekvatomárnímu složení slitiny je v této oblasti obsah Nb optimální (48 hm.%), obsah Ti je mírně snížený (23 hm. %), obsah Cr je velmi nízký, pouze 17 hm %. Stále tedy pravděpodobně dochází k odpařování chromu v průběhu tisku. Obsah Fe je na hranici chyby měření, ve vrchní části vzorku může být jeho výskyt způsoben zbytkovým množstvím z výroby prášku.



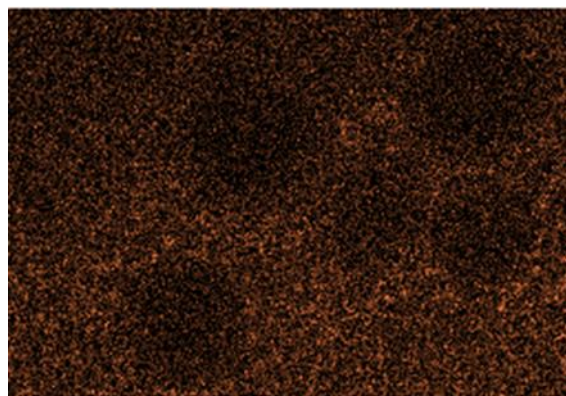
Electron Image 1



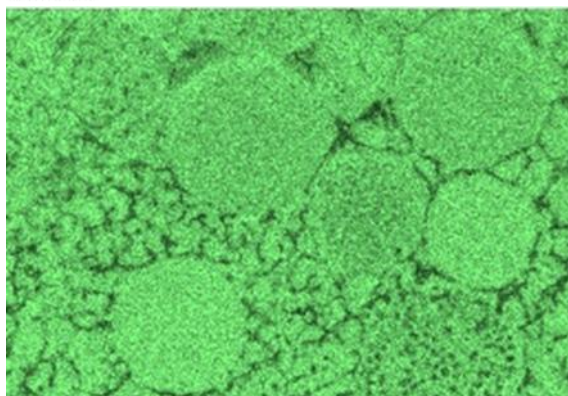
Ti Ka1



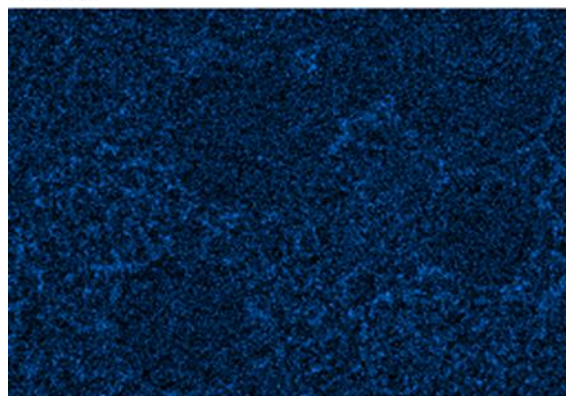
Cr Ka1



Fe Ka1



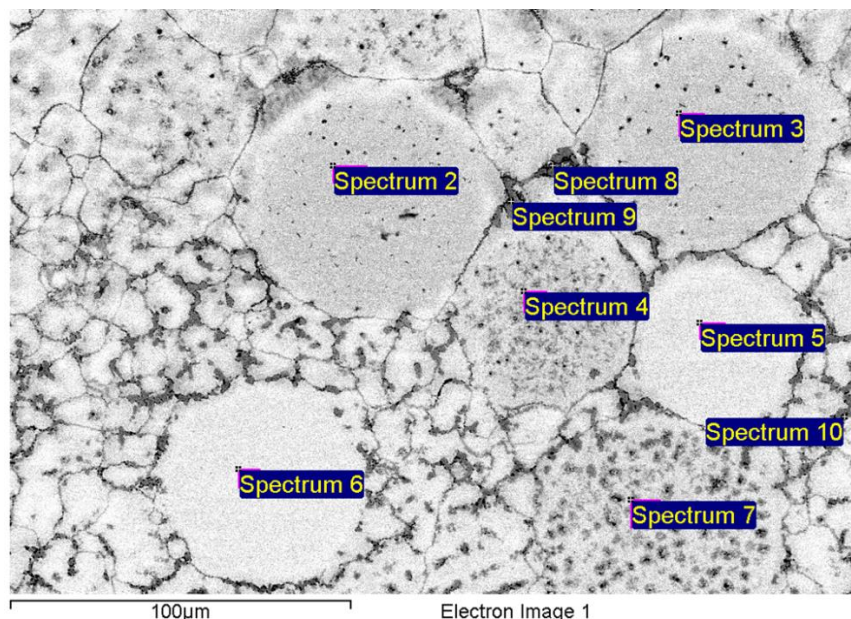
Nb La1



O Ka1

Obr. 7.57: Plošná chemická analýza vrchní části vzorku č. 5

Bodová chemická analýza byla provedena jak na vrchní (Obr. 7.58), tak i ve spodní části vzorku č. 5 (Obr. 7.59).



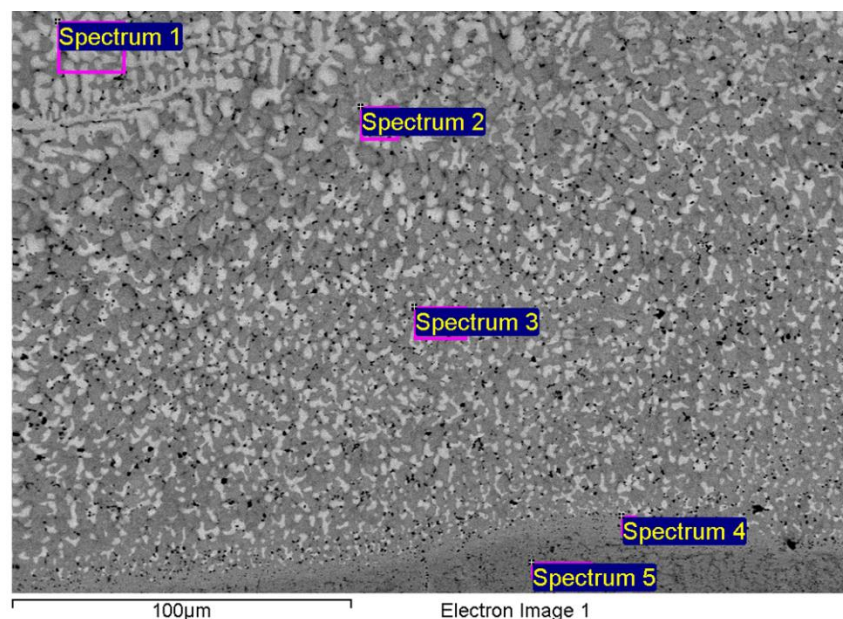
Obr. 7.58: Vybrané oblasti pro kontrolu chemického složení vršku vzorku č. 5

Oblasti 2, 3 a 7 (Spektrum 2, 3, 7) jsou tvořeny většími kuličkami s takřka ekvatomárním zastoupením Ti a Nb ale ochuzené o Cr. Oblast 4 (Spektrum 4) je menší kulička s vhodným zastoupením Ti a nižším obsahem Cr a Nb. Oblast 5 a 6 (Spektrum 5 a 6) jsou menší a střední kuličky bohaté na Nb a částečně ochuzené o Ti a silně ochuzené o Cr. Oblast 8 a 9 (Spektrum 8 a 9) jsou hranice zrn bohaté na Ti a Cr, v oblasti 8 je obsah Cr optimální. Tyto oblasti jsou ale ochuzeny o Nb. V případě oblasti 10 (Spektrum 10) se jedná o segregaci Cr na hranicích zrn.

Tab. 12: Zjištěné chemické složení vrchní části vzorku č. 5 [hm. %]

Spektrum	C	O	Ti	Cr	Fe	Nb
2	8,43	2,39	24,78	16,31	-	48,09
3	7,87	2,73	23,7	17,45	-	48,25
4	8,04	2,96	23,15	20,68	0,48	44,69
5	8,33	2,72	22,06	14,92	0,3	51,67
6	8,54	2,86	21,73	15,14	0,14	51,59
7	7,99	2,26	25,05	18,56	0,58	45,56
8	8,19	6,24	29,77	25,76	2,38	27,66
9	7,77	4,7	29,82	21,86	2,18	33,67
10	7,73	2	16,55	39,64	5,51	28,57
Celá oblast	8,22	2,72	22,85	17,28	0,61	48,32

Bodová chemická analýza spodní části vzorku č. 5 na následujícím snímku (Obr. 7.59) vykazuje velké rozdíly obsahu Fe, které difundovalo do vzorku z ocelové podložky. Obsah Fe klesá v závislosti na vzdálenosti od podložky (Spektrum 5) vzhůru do materiálu (Spektrum 1).



Obr. 7.59: Bodová chemická analýza spodní části vzorku č. 5

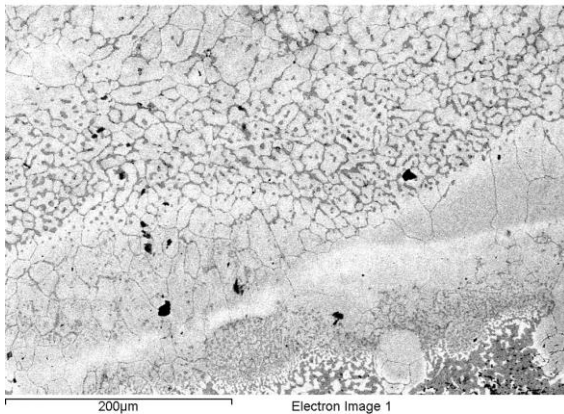
Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 13). Spodní oblast (Spektrum 5) obsahuje vysoké procento Fe (41 hm. %) a to na úkor zejména Cr a Nb, v menší míře Ti. V ostatních oblastech vzorku (Spektrum 1, 2, 3 a 4) je přibližně stejné množství Cr, obsah Nb vzrůstá směrem vzhůru, zatímco obsah Ti značně kolísá.

Tab. 13: Chemické složení spodní části vzorku č. 5 [hm.%]

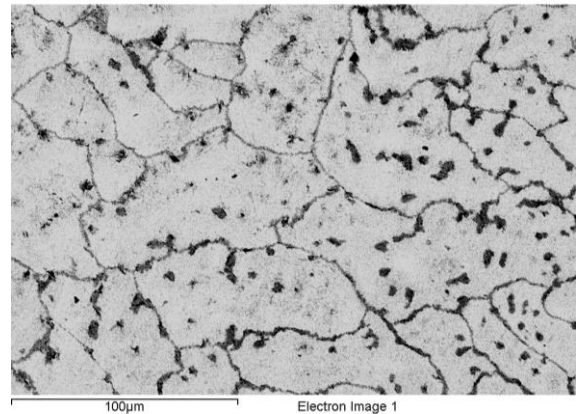
Spektrum	C	O	Ti	Cr	Fe	Nb
1	11,48	4,08	18,9	16,38	6,98	42,18
2	10,49	4,90	20,37	15,84	11,33	37,07
3	11,17	5,06	17,08	15,40	14,83	36,47
4	11,96	4,53	12,11	17,05	23,30	31,04
5	10,98	5,28	11,42	9,24	40,83	22,24

Vzorek č. 10

Na snímcích (Obr. 7.60 a Obr. 7.61) je vidět jemnozrnná licí struktura s nahodilou orientací. Uvnitř zrn se nachází další krystalizační zárodky dendritické segregace Cr.

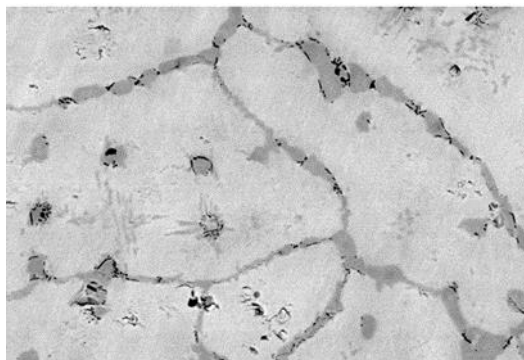


Obr. 7.60: Spodní část vzorku č. 10

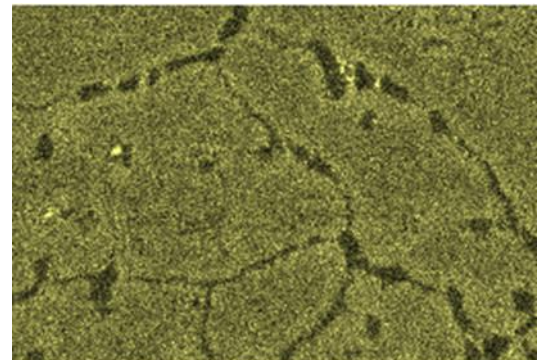


Obr. 7.61: Střední části vzorku č. 10

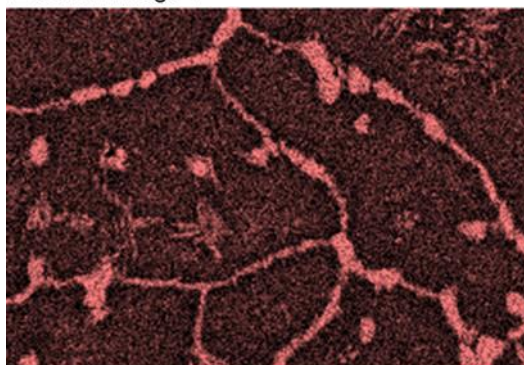
Plošná chemická analýza střední části vzorku č. 10 je na následujících snímcích (Obr. 7.62). Stejně jako v předchozích případech dochází k segregaci Ti směrem k hranicím zrn. Cr segreguje na hranici zrn. Ti a Cr oxidují. Nb zůstává uvnitř zrn. Uvnitř zrn jsou též patrné krystalizační zárodky Cr dendritické segregace. Naměřené hodnoty z plošné chemické analýzy jsou barevně zvýrazněné v následující tabulce (Tab. 14). Celá oblast obsahuje téměř 47 hm. % Nb a 23,5 hm. % Ti a 20 hm. % Cr. K odpařování chromu dochází tedy v daleko menší míře než při předcházejícím tisku.



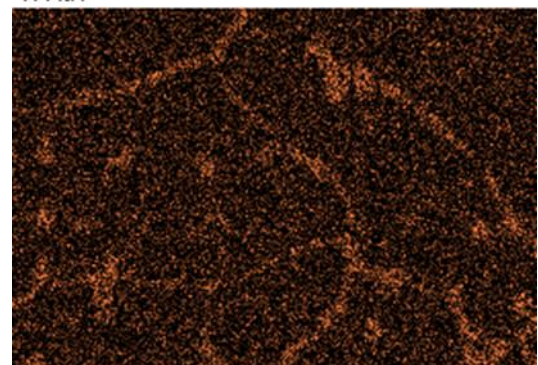
Electron Image 1



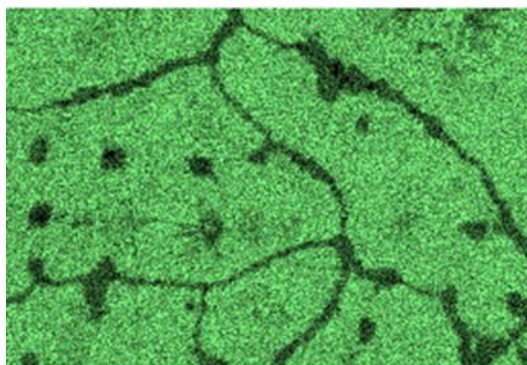
Ti Ka1



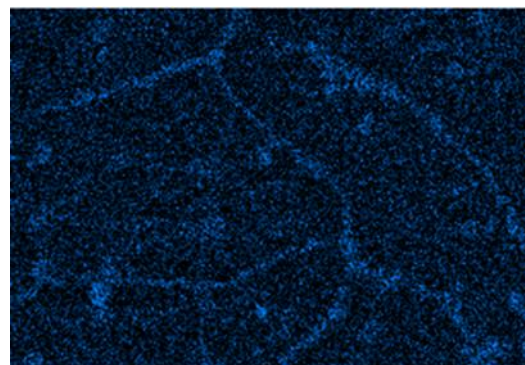
Cr Ka1



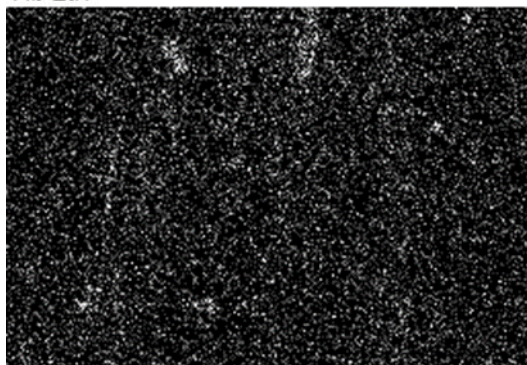
Fe Ka1



Nb La1

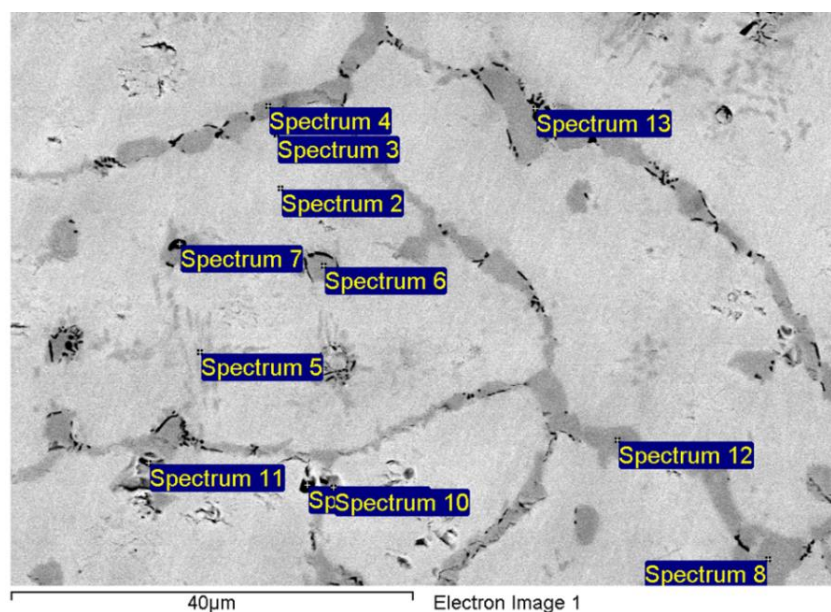


O Ka1



C Ka1_2

Obr. 7.62: Plošná chemická analýza střední části vzorku č. 10



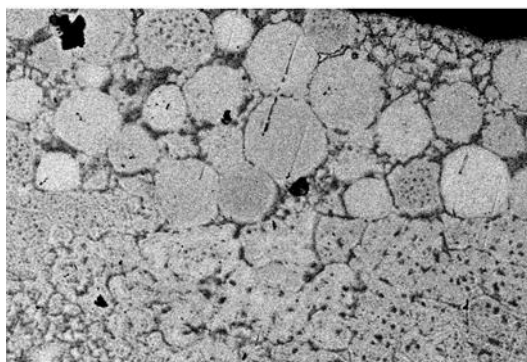
Obr. 7.63: Bodová chemická analýza střední části vzorku č. 10

Ve stejné oblasti vzorku č. 10 byla provedena bodová chemická analýza. Hodnoty jsou uvedeny v téže tabulce (Tab. 14). Šedé oblasti po hranicích zrn (Spektrum 4, 6, 8, 11, 12) jsou velmi bohaté na Cr. Tmavé oblasti u hranic zrn (Spektrum 7, 13) jsou zase velmi bohaté na Ti. Tmavá sférická oblast (Spektrum 10) může být pravděpodobně oxidický vměstek. Ostatní světlé oblasti (Spektrum 2, 3, 5, 9) mají snížený obsah Cr, a optimální obsah Ti a Nb.

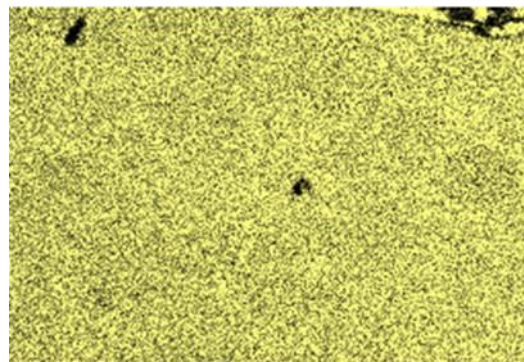
Tab. 14: Chemická analýza spodní části vzorku č. 10

Spektrum	C	O	Ti	Cr	Fe	Nb
2	6,00	1,40	22,56	18,38	1,95	49,71
3	6,12	1,31	24,49	17,37	1,77	48,95
4	5,57	0,66	14,06	42,52	5,99	31,20
5	5,43	1,82	25,27	18,68	2,45	46,35
6	4,11	0,31	16,02	42,55	7,40	29,62
7	8,31	5,97	54,55	14,52	2,22	14,42
8	3,85	0,44	13,63	43,48	5,87	32,73
9	16,10	3,57	23,98	13,26	1,38	41,71
10	14,36	11,36	19,68	12,62	1,51	40,47
11	9,05	7,99	13,12	38,45	5,53	25,76
12	4,88	0,35	15,91	42,46	7,34	29,06
13	6,79	7,06	53,50	15,40	2,68	14,57
Celá oblast	5,79	1,33	23,51	20,10	2,39	46,88

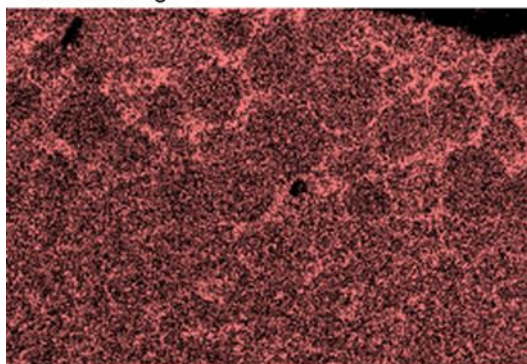
Další plošná chemická analýza byla provedena i na vršku vzorku č. 10 na následujících snímcích (Obr. 7.64). Jsou zde vidět jemně natavené slitinové kuličky prášku. Ti je rovnoměrně rozložen, Cr segreguje na hranicích zrn a Nb zůstává uvnitř zrn. Naměřené hodnoty jsou barevně zvýrazněné v následující tabulce (Tab. 15). Celá oblast obsahuje 47 hm. % Nb, 24 hm. % Ti a 21 hm. % Cr.



Electron Image 1



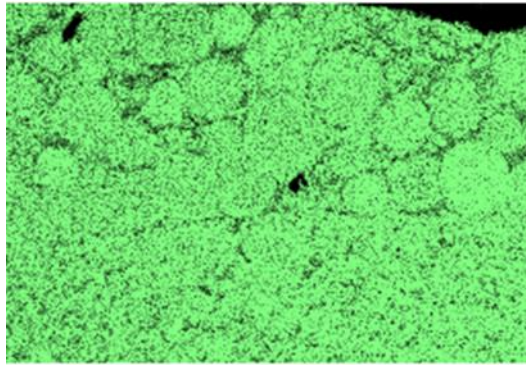
Ti Ka1



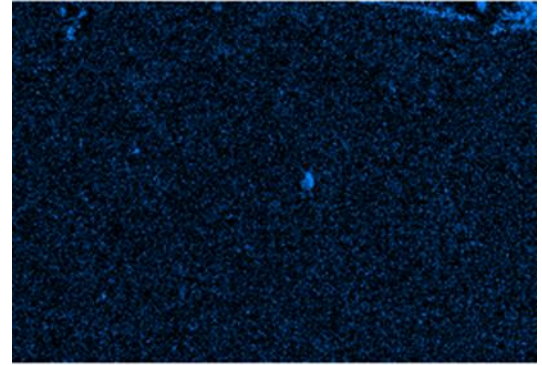
Cr Ka1



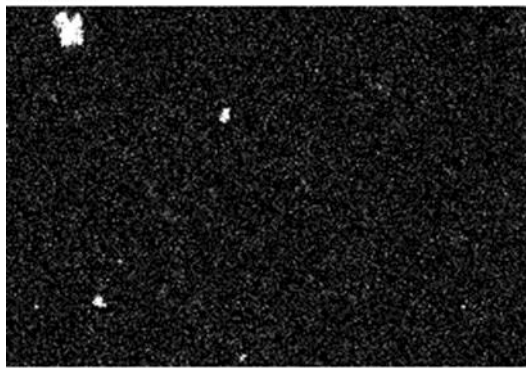
Fe Ka1



Nb La1

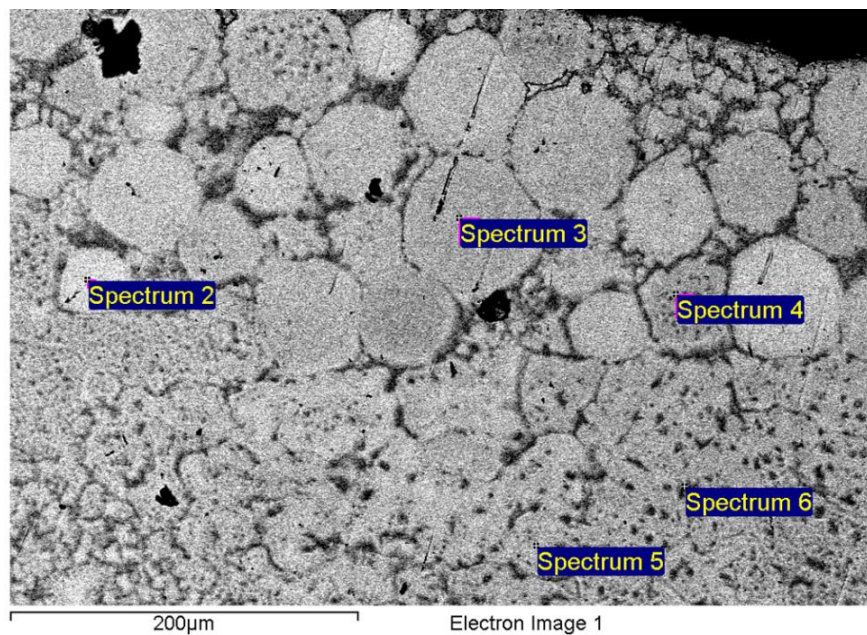


O Ka1



C Ka1_2

Obr. 7.64: Plošná chemická analýza vrchní části vzorku č. 10



Obr. 7.65: Bodová chemická analýza vrchní části vzorku č. 10

V této vrchní části vzorku č. 10 byla provedena i bodová chemická analýza, hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 15). Světlé oblasti 2 (kulička) a 5 (Spektrum 2, 5) jsou velmi bohaté na Nb, obsah Ti je naopak o něco nižší a obsah Cr je velmi nízký oproti požadovanému složení. Šedá oblast 3 - kulička (Spektrum 3) obsahuje optimální množství Ti a Nb ale je ochuzená o Cr. Tmavá oblast 6 (Spektrum 6) je bohatá na Cr a Ti, ale je ochuzená o Nb. Oblast 4 (Spektrum 4) je nejbližší požadovanému ekvatomárnímu složení slitiny.

Tab. 15: Chemická analýza vrchní části vzorku č. 10 [hm. %]

Spektrum	C	O	Ti	Cr	Fe	Nb
2	5,99	1,10	21,09	17,46	0,11	54,36
3	5,29	1,24	25,61	18,94	0,15	48,92
4	4,96	0,61	24,76	23,18	0,40	46,09
5	5,77	0,45	22,32	17,94	0,22	53,31
6	4,26	1,48	28,29	33,36	0,57	32,04
Celá oblast	6,43	1,79	23,94	20,79	0,22	46,84

7.6 Zjištění mechanických vlastností

Zkoušky tvrdosti a nanoindentace byly zatím provedeny pouze na vzorcích polotovaru (Obr. 7.42 a Obr. 7.43). Tyto zkoušky by vytištěné vzorky znehodnotily pro mikrostrukturní analýzu, zejména pak elektronovou mikroskopií, která je časově velmi náročná.

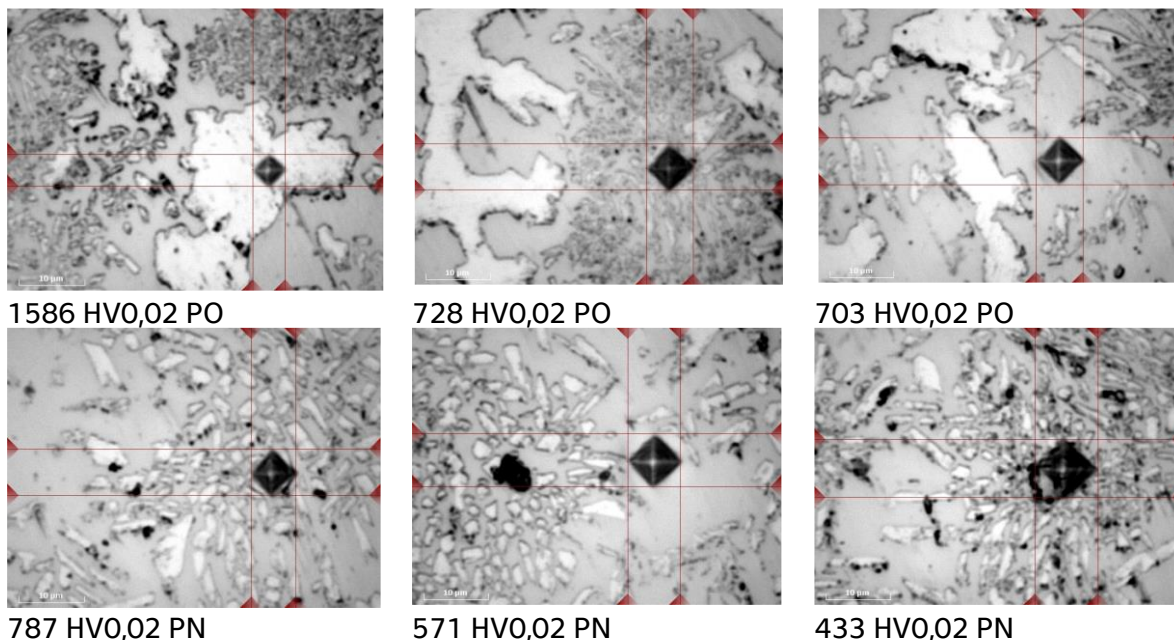
Zkouška mikrotvrdosti

Mechanické vlastnosti byly zjišťovány na vzorku polotovaru PO a PN pomocí automatického tvrdoměru Struers Duramin 40AC3. Zkouška probíhala metodou dle Vickerse (HV) při třech různých zatíženích - 1 kgf (HV1), 0,5 kgf (HV0,5) a 0,02 kgf (HV0,02), vždy po dobu 10 s, dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Na vzorku polotovaru (PO) byla provedena 4 měření při zatížení 1 kgf (HV1), dále bylo na každém vzorku polotovaru (PO a PN) provedeno 5 měření při zatížení 0,5 kgf (HV0,5). Hodnoty tvrdostí a jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 16).

Tab. 16: Hodnoty tvrdosti vzorku polotovaru PO a PN

Číslo měření	Polotovar PO	Polotovar PO	Polotovar PN
1	585 HV1	571 HV0,5	597 HV0,5
2	568 HV1	560 HV0,5	633 HV0,5
3	563 HV1	582 HV0,5	544 HV0,5
4	563 HV1	581 HV0,5	496 HV0,5
5	-	603 HV0,5	507 HV0,5
Výsledek	(570 ± 10,5) HV1	(579 ± 16,2) HV0,5	(555 ± 58,7) HV0,5

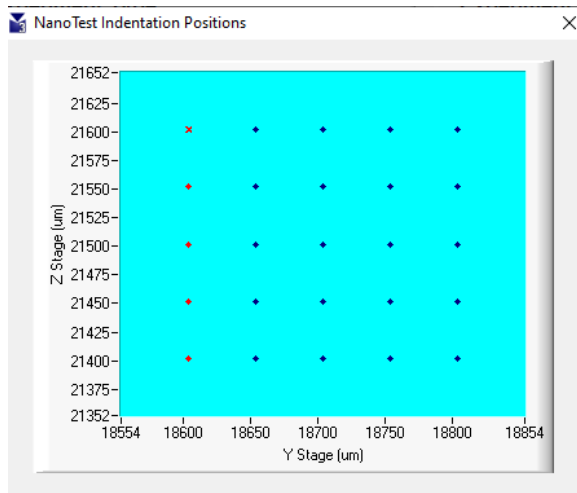
Zatížení HV0,02 bylo použito pro změření tvrdosti jednotlivých fází v polotovaru PO i PN. Nejtvrďší oblastí je světlá fáze (patrně oblast s větší koncentrací Nb) ve vzorku polotovaru PO a nejnižší hodnoty tvrdosti vykazovaly krystalizační zárodky dendritické segregace (patrně Ti/Cr) ve vzorku polotovaru PN.



Obr. 7.66: Měření tvrdosti různých fází polotovaru

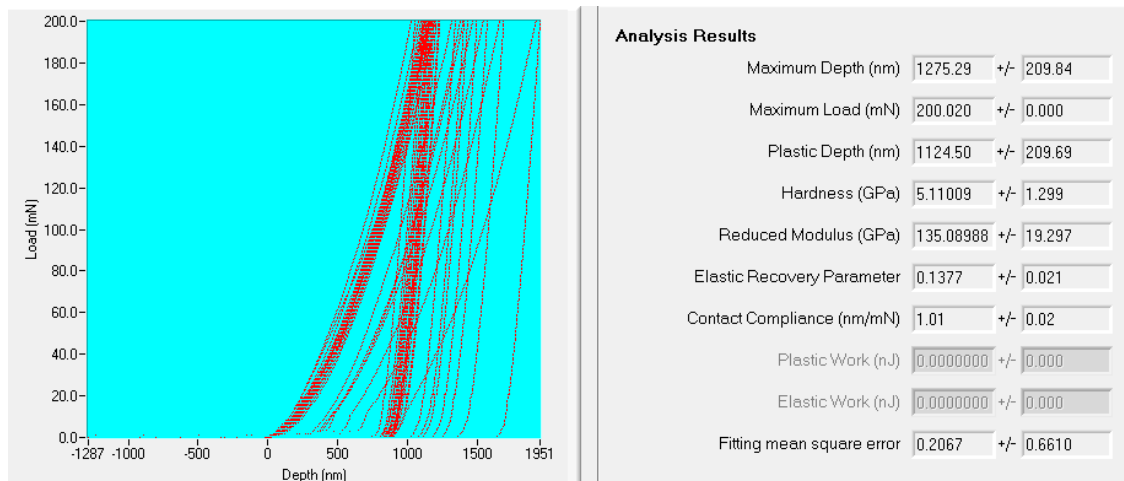
Zkouška nanoindentace

Nanoindentace probíhala pomocí zařízení Nano Test s rozsahem zatěžujících sil 1– 500 mN. Byl použitý indentor typu Berkovich, což je trojboký jehlan, který má stejný poměr hloubky a plochy. Pro zkoušku byla aplikována konstantní rychlost zatížení 0,625 mN/s. Pro zatěžování i odlehčování platila prodleva 10 s při maximálním zatížení 200 mN. Na vzorku polotovaru PO bylo provedeno celkem 25 vpichů, v matici 5x5 a vzdálenost mezi jednotlivými vpichy byla 50 µm, jak je vidět na následujícím obrázku (Obr. 7.67).



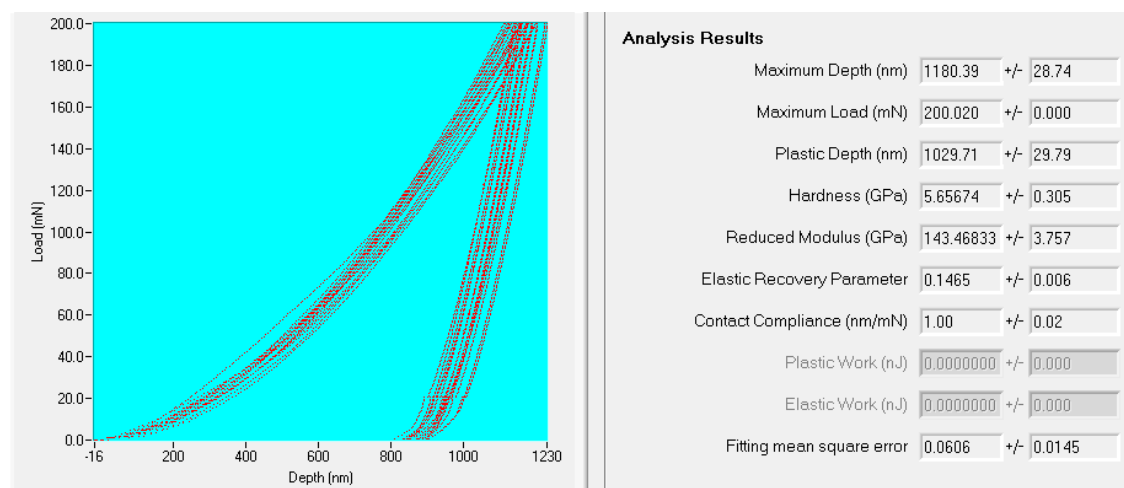
Obr. 7.67: Záznam rozložení vpichů

Záznam měření je na následujícím obrázku (Obr. 7.68). Bez korekcí naměřených hodnot vyšel redukovaný modul pružnosti E_r $135,09 \pm 19,3$ GPa a průměrná hodnota nanotvrdosti $5,11 \pm 1,3$ GPa.



Obr. 7.68: Záznam všech měření nanoindentace

Po nutných korekcích výsledků, bylo pro výpočet redukovaného modulu pružnosti použito jen 14 měření. Výsledný záznam měření je na následujícím obrázku (Obr. 7.69).



Obr. 7.69: Záznam měření nanoindentace po korekci

V následující tabulce (Tab. 17) jsou zjištěné hodnoty nanotvrdosti. Výsledná hodnota je $5,66 \pm 0,31$ GPa (566 HV), což odpovídá tvrdosti zjištěné při předešlých zkouškách mikrotvrdosti ($579 \pm 16,2$ HV_{0,5}). Vypočítaná hodnota redukovaného modulu pružnosti E_r je $143 \pm 3,757$ GPa.

Pro tento materiál se v dostupné literatuře nepodařilo dohledat hodnoty k porovnání. Jedná se tedy o důležitý údaj pro srovnání s vytištěnými vzorky a též se jedná o důležitý parametr, který bude použit jako vstupní hodnota do výpočtového modelování pro případný návrh konstrukčního prvku z dané slitiny.

Tab. 17: Výsledné hodnoty měření nanoindentace

Číslo měření	Maximální hloubka [nm]	Hloubka plastické deformace [nm]	Maximální zatížení [mN]	Nanotvrdost [GPa]	Redukovaný modul pružnosti E_r [Gpa]
1	1203	1055	200	5,39	143,40
2	1157	1008	200	5,87	147,75
3	1204	1048	200	5,46	135,65
4	1188	1041	200	5,54	144,87
5	1171	1023	200	5,72	146,16
6	1230	1082	200	5,14	139,02
7	1138	988	200	6,10	149,15
8	1152	1002	200	5,94	147,68
9	1190	1040	200	5,54	142,77
10	1176	1026	200	5,68	144,05
11	1187	1035	200	5,59	141,92
12	1159	1006	200	5,90	143,81
13	1144	987	200	6,11	143,52
14	1225	1076	200	5,20	138,81
Výsledek				5,66±0,31	143,47±3,76

8 Shrnutí a diskuse

Za rozumné řešení pro bezpečné skladování vodíku ve velkých množstvích a za mírného tlaku se považují skladovací systémy na bázi pevných kovů a hydridů. Z toho důvodu jsou studovány různé binární a ternární systémy, intermetalické sloučeniny a slitiny s vysokou entropií [6].

Hydridy jsou díky své vysoké skladovací kapacitě H_2 na jednotku objemu bezpečné, spolehlivé a skladovaný vodík má vysokou čistotu v porovnání se stlačeným nebo kapalným vodíkem, který se skladuje v nádržích [45].

Systémy skladování v metalhydridech jsou založeny na principu snadné hydrogenace plynu určitými materiály. Hydrogenace zpravidla probíhá za vyššího tlaku a mírné teploty. Tyto látky pak uvolňují vodík v případě, kdy jsou zahřívány na relativně vysoké teploty a při nízkých tlacích. Výhoda metalhydridových skladovacích systémů se soustřeďuje na fakt, že vodík se stává součástí chemické struktury těchto kovů, a proto dále není požadován vysoký tlak nebo kryogenní teplota pro vlastní provoz [89].

Doposud jen několik z velkého počtu testovaných materiálů dokázalo splnit požadavky na skladování vodíku v pevné fázi. Proto je nutné stále hledat další potenciálně vhodné materiály. Systém musí zaručit reverzibilitu spolu s vysokou gravimetrickou skladovací kapacitou a pracovat při nízkých teplotách za mírného tlaku. Vše za dostupnou cenu [8]. Hydridy kovu poskytují nejkompaktnější technologii pro skladování vodíku, i když stále existují nevýhody týkající se kinetiky a termodynamiky hydrogenace a dehydrogenace [46].

Na základě těchto poznatků byla navržena slitina potenciálně vhodná pro skladování vodíku. Slitina se nechala odlít a atomizovat na prášek vhodný pro 3D tisk metodou DED, která nebyla pro tento druh aplikací doposud použita. Vytlačeno bylo několik sad vzorků a průběžně byla prováděna jejich analýza. Na základě analýz se prováděla optimalizace dalšího tisku. I přesto, že výsledný vzorek není tvarově stabilní, došlo k posunu ve tvarové a strukturní stabilitě.

Všechny vzorky obsahují primární zrna s licí dendritickou strukturou. U Cr dochází k segregaci po hranicích zrn, Ti postupně segreguje k hranicím zrn a Nb zůstává uvnitř zrn. Při atomizaci prášku a následně při tisku vzorků pravděpodobně došlo k propálení Cr. Teplota varu Cr (2671 °C) je velmi blízko teplotě tavení Nb (2477 °C). Výsledné chemické složení polotovaru, prášku ani vytištěných vzorků přesně neodpovídá požadovanému ekvatomárnímu složení slitiny. Vzorek č. 10 obsahuje 47 hm. % Nb, 24 hm. % Ti a 21 hm. % Cr.

Pomocí zkoušek tvrdosti a nanoindentace byl kromě hodnot tvrdosti stanoven i redukovaný modul pružnosti E_r , který dále poslouží jako vstupní hodnota do výpočtového modelování pro návrh vodíkového zásobníku jako konstrukčního prvku.

9 Závěr

Cílem diplomové práce bylo studium slitin vhodných pro skladování vodíku v pevné fázi. Na toto téma byla provedena rozsáhlá literární rešerše. Na základě získaných poznatků byla navržena slitina TiCrNb. Slitina ve formě prášku byla použita na výrobu 3D tištěných vzorků metodou DED.

V průběhu tisku bylo zjištěno že:

- Při tisku metodou DED je vnášeno do vzorku moc tepla, které se v něm akumuluje, a proto bylo nutné optimalizovat parametry:
 - zejména postupné snižování příkonu laseru a zrychlení posuvu,
 - zavést delší časovou prodlevu mezi tiskem jednotlivých vrstev,

Díky těmto opatřením postupně docházelo ke snížení akumulace tepla ve vzorcích, zlepšení tvarové stability a zjemnění mikrostruktury.

Analýzy vytištěných vzorků probíhaly pomocí světelné a elektronové mikroskopie. Pomocí metody EDXS byla provedena chemická analýza. Na vzorku polotovaru byly provedeny zkoušky mikrotvrdomosti, a nanoindentace ze které byl stanoven redukovaný modul pružnosti. Bylo zjištěno že:

- Mikrostruktura vytištěných vzorků obsahuje primární zrna s licí dendritickou strukturou a s nahodilou orientací.
- Dochází k difúzi Fe z ocelové podložky do tištěného vzorku.
- Vlivem velkého vneseného tepla dochází k odpařování chromu, z důvodu jeho nízké teploty varu (2671 °C). Také dochází k segregaci chromu na hranicích zrn.
- Titan má tendence postupně segregovat k hranicím zrn a vytvářet karbidické vměstky.
- Niob zůstává uvnitř zrn a ve slitině se vyskytuje v požadovaném ekvatomárním složení.
- Zjištěná tvrdost polotovaru je $570 \pm 10,5$ HV1, a bude použita jako porovnávací pro další vzorky.
- Pomocí nanoindentace byl stanoven redukovaný modul pružnosti $E_r = 143,47 \pm 3,76$ GPa.

10 Doporučení

Podle výpočtu dle Hume-Rotheryho pravidel se slitina jeví jako vhodná pro další výzkum, je třeba pokračovat v optimalizaci parametrů tisku, a docílit tvarové stálosti vzorku. Snížením vneseného tepla dochází rovněž ke snížení odpařování chromu a rovnoměrnějšímu rozložení titanu. Pro měření a záznam teploty v tiskové komoře by bylo dobré použít termočlánek.

Pro zajištění homogenní struktury a rozpuštění segregujících prvků Ti a Cr je možné podrobit vzorek žíhání. Pro eliminaci difúze železa do tištěného vzorku lze použít jiný podkladový materiál jako například destičku z CP-Ti, nebo tisknout na podpory.

Po dosažení tvarové stability vytisknout větší vzorek, který bude mít vhodný tvar pro použití jako katoda při elektrolýze, pro experimentální navodíkování daného vzorku.

11 Reference

1. HU, J.; ZHANG, J.; XIAO, H.; XIE, L.; SUN, G.; SHEN, H.; LI, P.; ZHANG, J.; ZU, X. A first-principles study of hydrogen storage of high entropy alloy TiZrMoNb. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, 46, 21050–21058. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.200>.
2. SHEN, H.; HU, J.; LI, P.; HUANG, G.; ZHANG, J.; ZHANG, J.; MAO, Y.; XIAO, H.; ZHOU, X.; ZU, X.; LONG, X.; PENG, S. Compositional dependence of hydrogenation performance of Ti-Zr-Hf-Mo-Nb high-entropy alloys for hydrogen/tritium storage. *J. Mater. Sci. Technol.* 2020, 55, 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.08.060>.
3. RABIEE, A.; MOHSENI-BONAB, M.B. Maximizing hosting capacity of renewable energy sources in distribution networks: A multi-objective and scenario-based approach. *Energy* 2017, 120, 417–430. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.11.095>.
4. NYGÅRD, M.M.; EK, D. KARLSSON, M. H. SØRBY, M. SAHLBERG, B. C. HAUBACK, Counting electrons - A new approach to tailor the hydrogen sorption properties of high-entropy alloys, *Acta Materialia*, Volume 175, 2019, Pages 121-129, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.06.002>.
5. YANG, F.; WANG, J.; ZHANG, Y.; ZHANG, Y.; WU, Z.; ZHANG, Z.; ZHAO, F.; HUOT, J.; NOVAKOVIĆ, J.G.; NOVAKOVIĆ, N. Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review. *Int. J. Hydrog. Energy* 2022, 47, 11236–11249. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.01.141>.
6. ČOČEK, B. Výroba a uskladnění vodíku. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2014. 44 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jiří Hejčík, Ph.D.
7. DOBEŠ, P. Současnost a budoucnost vodíku v elektroenergetice a mobilitě. Praha: České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická, 2021. Vedoucí bakalářské práce Ing. Jan Rimbala
8. Hydrogen Storage: Hydrogen and Fuel Cell Technologies Office. Energy.gov [online]. [cit. 2023-01-14] Dostupné z: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/hydrogen-storage>.
9. LOSERTOVIÁ, M. Vodíkové Hospodářství; VŠB-TUO: Ostrava, The Czech Republic, 2010.
10. TKÁČ, Martin a Karin STEHLÍK. Centrální výroba vodíku. *Chemické listy*. 2017, roc. 111, c. 2, s. 121-128
11. DOUCEK, A – TENKRÁT, D. DLOUHÝ, P. Vodíkové hospodářství a možnosti využití vodíku k regulaci obnovitelných zdrojů energie, 2010
12. Vodíková energetika [online] [cit. 2023-02-09] Dostupné z: <https://www.svetenergie.cz/cz/energetika-zblizka/decentralizovana-energetika/decentralizovane-energeticke-zdroje-podrobne/vodikova-energetika/vyklad>
13. PORŠ, Z. Palivové články, Husinec – Řež 130, 2002.
14. ANM, 2023 Palivové články – jakým způsobem může vodík pohánět automobil. [online] [cit. 2023-07-12] Dostupné z: <https://motofocus.cz/jine-info-zajimavosti/79629,palivove-clanky-jakym-zpusobem-muze-vodik-pohanet-automobil>.
15. VOJTĚCH D. Zamyšlení nad budoucím rozvojem automobilů poháněných vodíkem 2009.[online] [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://www.hytep.cz/o-vodiku/clanky/zamysleni-nad-budoucim-rozvojem-automobilu-pohanenych-vodikem>
16. Skladování vodíku [online]. Dostupné z: <https://hydro-race.eu/Skladov%C3%A1n%C3%ADku>
17. HITAM, C.N.C.; M.A.A. AZIZ; A.H. RUHAIMI; M.R. TAIB; Magnesium-based alloys for solid-state hydrogen storage applications: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 46, Issue 60, 2021, Pages 31067-31083, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.03.153>.
18. BOATENG, E.; CHEN, A. Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage. *Mater. Today Adv.* 2020, 6, 100022. <https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.100022>.
19. BROOM, D.P.; WEBB, C.J.; FANOURGAKIS, G.S.; FROUDAKIS, G.E.; TRIKALITIS, P.N.; HIRSCHER, M. Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials. *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, 44, 7768–7779. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.224>.
20. ZACHARIA, R.; RATHER, S.U. Review of Solid State Hydrogen Storage Methods Adopting Different Kinds of Novel Materials. *J. Nanomater.* 2015, 2015, 1–18. <https://doi.org/10.1155/2015/914845>.
21. ANDERSSON, J.; GRÖNKVIST, S. Large-scale storage of hydrogen. *Int. J. Hydrog. Energy* 2019, 44, 11901–11919. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.03.063>.
22. SACHIN P. SHET, S. S. PRIYA, K. SUDHAKAR, M. TAHIR, A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 46, Issue 21, 2021, Pages 11782-11803, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.01.020>.
23. DESANTIS, D.; MASON, J.A.; JAMES, B.D.; HOUCHINGS, C.; LONG, J.R.; VEENSTRA, M. Techno-economic Analysis of Metal-Organic Frameworks for Hydrogen and Natural Gas Storage. *Energy Fuels* 2017, 31, 2024–2032. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02510>.
24. MARQUES, F.; BALCERZAK, M.; WINKELMANN, F.; ZEPON, G.; FELDERHOFF, M. Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage. *Energy Environ. Sci.* 2021, 14, 5191–5227. <https://doi.org/10.1039/D1EE01543E>.
25. MORENO-PIRAJAN, J.C., Ed.; *Thermodynamics-Interaction Studies-Solids, Liquids and Gases*; InTechOpen: London, UK, 2011. ISBN 978-953-307-563-1.

26. KURKO, S.; MILANOVIĆ, I.; GRBOVIĆ NOVAKOVIĆ, J.; IVANOVIĆ, N.; NOVAKOVIĆ, N. Investigation of surface and near-surface effects on hydrogen desorption kinetics of MgH₂. *Int. J. Hydrog. Energy* 2014, 39, 862–867. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.107>.
27. SCHEEMANN, A.J.; WHITE, L.; KANGS, S.Y.; JEONG, S.; WAN, L.F.; CHO, E.S.; HEO, T.W.; PRENDERGAST, D.; URBAN, J.J.; WOOD, B.C.; et al. Nanostructured Metal Hydrides for Hydrogen Storage. *Chem. Rev.* 2018, 118, 10775–10839. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00313>.
28. BUTLER, K.T.; DAVIES, D.W.; CARTWRIGHT, H.; ISAVEY, O.; WALSCH, A. Machine learning for molecular and materials science. *Nature* 2018, 559, 547–555. <https://doi.org/10.1038/s41586-018-0337-2>.
29. FLEISCHER J.H.; R.L., Eds: *Intermetallic Compounds*; Westbrook, Wiley-VCH: Hoboken, NJ, USA, 2002; Volume 3, p. 1086. ISBN 0-471-49315-5.
30. MACEK, Karel a Petr ZUNA. *Nauka o materiálu*. Praha: ČVUT, 1996. ISBN 80-01-01507-6.
31. SHAO, H.; ASANO, H.; ENOKI, H.; AKIBA, E. Preparation and hydrogen storage properties of nanostructured Mg-Ni BCC alloys. *J. Alloy. Compd.* 2009, 477, 301–306. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.004>.
32. MIRACLE, D.B.; SENKOV, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* 2017, 122, 448–511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>.
33. STROZI, R.B.; LEIVA, D.R.; HUOT, J.; BOTTA, W.J.; ZEPON, G. Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg-V-Al-Cr-Ni high entropy alloys. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, 46, 2351–2361. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.10.106>.
34. TAKEUCHI, A.; INOUE, A. Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element. *Mater. Trans.* 2005, 46, 2817–2829. <https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2817>.
35. GUO, S.; NG, C.; LU, J.; LIU, C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J. Appl. Phys.* 2011, 109, 103505. <https://doi.org/10.1063/1.3587228>.
36. YANG, X.; ZHANG, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.* 2012, 132, 233–238. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
37. LUO Q.; C. ZHAI; D. SUN; W. CHEN; Q. LI, Interpolation and extrapolation with the CALPHAD method, *Journal of Materials Science & Technology*, Volume 35, Issue 9, 2019, Pages 2115-2120, ISSN 1005-0302, <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.05.016>.
38. SPENCER, P.J. A brief history of CALPHAD. *Calphad* 2008, 32, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2007.10.001>.
39. ÅGREN, J. Calculation of phase diagrams: Calphad. *Current Opinion in Solid State and Materials Science.* 1996, 1, 355-360. <https://doi.org/10.1016/S1359-028680025-8>.
40. KOĐOUSOVÁ, B. Co je strojové učení a jak souvisí s umělou inteligencí [online]. [cit. 2023-06-14] Dostupné z: <https://www.rascasone.com/cs/blog/strojove-uceni-ml-metody-klasifikace>
41. WITMAN, M.; EK, G.; LING, S.; CHAMES, J.; AGARWAL, S.; WONG, J.; ALLENDORF, M.D.; SAHLBERG, M.; STAVILA, V. Data-Driven Discovery and Synthesis of High Entropy Alloy Hydrides with Targeted Thermodynamic Stability. *Chem. Mater.* 2021, 33, 4067–4076. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00647>.
42. LOSERTO VÁ, M. *Technologie speciálních slitin, VŠB-TUO Ostrava*, 2013, ISBN 978-80-248-3379-8.
43. MARQUES, F.; PINTO, H.C.; FIGUEROA SJ, A.; WONKELMANN, F.; FELDERHOFF, M.; BOTTA, W.J.; ZEPON, G. Mg-containing multi-principal element alloys for hydrogen storage: A study of the MgTiNbCr_{0.5}Mn_{0.5}Ni_{0.5} and Mg_{0.68}TiNbNi_{0.55} compositions. *Int. J. Hydrog. Energy* 2020, 45, 19539–19552. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.05.069>.
44. EDALATI, K.; HORITA, Z. A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988. *Mater. Sci. Eng.: A* 2016, 652, 325–352. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2015.11.074>.
45. de MARCO, M.O.; LI, Y.; LI, H.-W.; EDALTI, K.; FLORIANO, R. Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy. *Adv. Eng. Mater.* 2020, 22, 1901079. <https://doi.org/10.1002/adem.201901079>.
46. EDALATI, K.; LI, H.-W.; KILMAMETOV, A.; FLORIANO, R.; BORCHES, C. High-Pressure Torsion for Synthesis of High-Entropy Alloys. *Metals* 2021, 11, 1263. <https://doi.org/10.3390/met11081263>.
47. HERZOG D., V. SEYDA, E. WYCISK, C. EMMELMANN, Additive manufacturing of metals, *Acta Materialia*, Volume 117, 2016, Pages 371-392, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>.
48. KUNCE, I.; POLANSKI, M.; BYSTRZYCKY, J. Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS). *Int. J. Hydrog. Energy* 2014, 39, 9904–9910. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.02.067>.
49. CONG, W. and F. NING, A fundamental investigation on ultrasonic vibration-assisted laser engineered net shaping of stainless steel. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2017. 121: p. 61-69.
50. The Complete Guide to Directed Energy Deposition in 3D Printing. 3D natives [online]. [cit. 2023-07-14] Dostupné z: <https://www.3dnatives.com/en/directed-energy-deposition-ded-3d-printing-guide-100920194/>
51. LEITZ, K.-H., et al., Multi-physical simulation of selective laser melting. *Metal Powder Report*, 2017. 72(5): p. 331-338.
52. YANG E., M. LEARY, B. LOZANOVSKI et al. Effect of geometry on the mechanical properties of Ti-6Al-4V Gyroid structures fabricated via SLM: A numerical study [online]. 2019, 184 [cit. 2023-04-12]. ISSN 02641275. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127519306033>
53. LU C., C. ZHANG, P. WEN, F. CHEN, Mechanical behavior of Al–Si₁₀–Mg gyroid surface with variable topological parameters fabricated via laser powder bed fusion, *Journal of Materials Research and*

- Technology, Volume 15, 2021, Pages 5650-5661, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.008>.
54. LESMANA L.A., M.AZIZ, Adoption of triply periodic minimal surface structure for effective metal hydride-based hydrogen storage, *Energy*, Volume 262, Part A, 2023, 125399, ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2022.125399>.
 55. DEMATTEIS, E.M.; BERTI, N.; CUEVAS, F.; LATROCHE, M.; BARICCO, M. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: A comprehensive review. *Mater. Adv.* 2021, 2, 2524–2560. <https://doi.org/10.1039/D1MA00101A>.
 56. LYS, A.; FADONUGBO, J.O.; FAISAL, M.; SUH, J.-Y.; LEE, Y.-S.; SHIM, J.-H.; PARK, J.; CHO, Y.-W. Enhancing the Hydrogen Storage Properties of AxBy Intermetallic Compounds by Partial Substitution: A Short Review. *Hydrogen* 2020, 1, 38–63. <https://doi.org/10.3390/hydrogen1010004>.
 57. GRBOVIĆ NOVAKOVIĆ, J.; NOVAKOVIĆ, N.; KURKO, S.; GOVERDAROVIĆ, S.M.; PANTIĆ, T.; MAMULA, B.P.; BATALOVIĆ, K.; RADAKOVIĆ, J.; RMUŠ, J.; SHELJAPINA, M.; et al. Influence of Defects on the Stability and Hydrogen-Sorption Behavior of Mg-Based Hydrides. *Chemphyschem* 2019, 20, 1216–1247. <https://doi.org/10.1002/cphc.201801125>.
 58. MILANOVIĆ, I.; MOLOŠEVIĆ, S.; RAŠKOVIĆ-LOVRE, Ž.; NOVAKOVIĆ, N.; VUIASIN, R.; MATOVIĆ, L.; FERNÁNDEZ, J.F.; SÁNCHEZ, C.; NOVAKOVIĆ, J.G. Microstructure and hydrogen storage properties of MgH₂-TiB₂-SiC composites. *Ceram. Int.* 2013, 39, 4399–4405. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.029>.
 59. SUI, Y.; Z. YUAN, D. ZHOU, T. ZHAI, X. LI, D. FENG, Y. LI, Y. ZHANG, Recent progress of nanotechnology in enhancing hydrogen storage performance of magnesium-based materials: A review, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 47, Issue 71, 2022, Pages 30546-30566, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2022.06.310>.
 60. KARUNAKARAN, R.; S. ORTGIES, A. TAMAYOL, F. BOBARU, M. P. SEALY, Additive manufacturing of magnesium alloys, *Bioactive Materials*, Volume 5, Issue 1, 2020, Pages 44-54, ISSN 2452-199X, <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2019.12.004>.
 61. GIESEKE, M.; C. NOELKE, S. KAIERLE, V. WESLING, H. HAFERKAMP, Selective laser melting of magnesium and magnesium alloys, *Magnesium Technology*, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, NJ, USA (2013), pp. 65-68 2013
 62. GUO, J.; Y. ZHOU, C. LIU, Q. WU, X. CHEN, J. LU, wire arc additive manufacturing of AZ31 magnesium alloy: grain refinement by adjusting pulse frequency *Materials*, 9 (2016), p. 823
 63. DURBIN, D. and C. MALARDIER-JUGROOT, Review of hydrogen storage techniques for on board vehicle applications, *Int. J. Hydrogen Energy*. 38(34), 14595–14617 (2013).
 64. SRINIVASAN S.S.; and D. E. DEMIROCAK, Metal hydrides used for hydrogen storage. In *Nanostructured Materials for Next-Generation Energy Storage and Conversion: Hydrogen Production, Storage and Utilization*, Y.P. Chen, S. Bashir, and J.L. Liu, Eds., Springer, Berlin, Heidelberg, 225–255 (2017).
 65. REILLY, J. and R. WISWALL, Jr., Formation and properties of iron titanium hydride, *Inorg. Chem.* 13(1), 218–222 (1974). *Inorganic chemistry* 13 (1) 218-222 doi:10.1021/ic50131a042.
 66. SUJAN, G.K.; Z. PAN, H. LI, D. LIANG & N. ALAM (2019): An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, DOI:10.1080/10408436.2019.1652143.
 67. ZADOROZHNYI, V.Y.; G. S. MILOVZOROV, S. N. KLYAMKIN, M. Y. ZADOROZHNYI, D. V. STRUGOVA, M. V. GORSHENKOV, and S. D. KALOSHKIN, Preparation and hydrogen storage properties of nanocrystalline TiFe synthesized by mechanical alloying, *Proc. Nat. Sci-Mater.* 27(1), 149–155 (2017).
 68. SUJAN, G.K., WU, B., PAN, Z. et al. In-Situ Fabrication of Titanium Iron Intermetallic Compound by the Wire Arc Additive Manufacturing Process. *Metall Mater Trans A* 51, 552–557 (2020). <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05555-9>.
 69. LIU, J.; L. SUN, J. YANG, D. GUO., Ti–Mn hydrogen storage alloys: from properties to applications, 2022 *RSC Advances* 12(55):35744-35755, DOI:10.1039/D2RA07301C.
 70. STEIN, F., LEINEWEBER A. Laves phases: a review of their functional and structural applications and an improved fundamental understanding of stability and properties. *J Mater Sci* 56, 5321–5427 (2021). <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05509-2>.
 71. BIFFI, C.A.; A.G. DEMIR, M. CODURI, B. PREVITALI, A. TUISSI, Laves phases in selective laser melted TiCr1.78 alloys for hydrogen storage, *Materials Letters* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.05.028>.
 72. YAO, H.; QIAO, J.-W.; GAO, M.; HAWK, J.; MA, S.-G.; ZHOU, H. MoNbTaV Medium-Entropy Alloy. *Entropy* 2016, 18, 189. <https://doi.org/10.3390/e18050289>.
 73. SHIN, K., SEOK, S., KWEON, S.Y., KIM, I.H., LEE, Y.G., HONG, T.W., 2006. Hydrogen Absorption Kinetics of Ti-Nb-Cr Alloys. *MSF*. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.510-511.534>
 74. CANTOR, B.; CHANG, I.T.H.; KNIGHT, P.; VINCENT, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng.: A* 2004, 375–377, 213–218. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>.
 75. YEH, J.-W.; CHEN, S.-K.; LIN, S.-J.; GAN, J.-Y.; CHIN, T.-S.; SHUN, T.-T.; TSAU, C.-H.; CHANG, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* 2004, 6, 299–303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>.

76. GAO, M. C., J-W. YEH, P. K. LIAW a Y. ZHANG, ed. High-Entropy Alloys Cham: Springer International Publishing, 2016. ISBN 978-3-319-27011-1. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-27013-5>.
77. FLORIANO, R.; ZEPON, G.; EDALATI, K.; FONTANA GL, B.G.; MOHAMMADI, A.; MA Z.; LI, H.-W.; CONTIERI, R.J. Hydrogen storage in TiZrNbFeNi high entropy alloys, designed by thermodynamic calculations. *Int. J. Hydrog. Energy* 2020, 45, 33759–33770. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.09.047>.
78. HÁJKOVÁ, P.; HORNÍK, J.; ČIŽMÁROVÁ, E.; KALIANKO, F. Metallic Materials for Hydrogen Storage—A Brief Overview. *Coatings* 2022, 12, 1813. <https://doi.org/10.3390/coatings12121813>.
79. FLORIANO, R.; ZEPON, G.; EDALATI, K.; FONTANA GL, B.G.; MOHAMMADI, A.; MA, Z.; LI, H.-W.; CONTIERI, R.J. Hydrogen storage properties of new A₃B₂-type TiZrNbCrFe high-entropy alloy. *Int. J. Hydrog. Energy* 2021, 46, 23757–23766. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.04.181>.
80. ZEPON, G.; LEIVA, D.R.; STROZI, R.B.; BEDOCH, A.; FIGUEROA SJ, A.; IISHIKAWA, T.T.; BOTTA, W.J. Hydrogen-induced phase transition of MgZrTiFe_{0.5}Co_{0.5}Ni_{0.5} high entropy alloy. *Int. J. Hydrog. Energy* 2018, 43, 1702–1708. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.106>.
81. DEWANGAN, S.K.; SHARMA, V.K.; SAHU, P.; KUMAR, V. Synthesis and characterization of hydrogenated novel AlCrFeMnNiW high entropy alloy. *Int. J. Hydrog. Energy* 2020, 45, 16984–16991. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.08.113>.
82. Hu, J.; Shen, H.; Jiang, M.; Gong, H.; Xiao, H.; Liu, Z.; Sun, G.; Zu, X. A DFT Study of Hydrogen Storage in High-Entropy Alloy TiZrHfScMo. *Nanomaterials* 2019, 9, 461. <https://doi.org/10.3390/nano9030461>.
83. KAO, Y.-F.; CHEN, S.-K.; SHEU, J.-H.; LIN, W.-E.; YEH, J.-W.; LIN, S.-J.; LIOU, T.-H.; WANG, C.-W. Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi_xVyZr_z alloys. *Int. J. Hydrog. Energy* 2010, 35, 9046–9059. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.06.012>.
84. SAHLBERG, M.; KARLSSON, D.; ZLOTEA, C.; JANSSON, U. Superior hydrogen storage in high entropy alloys. *Sci. Rep.* 2016, 6, 1–6. <https://doi.org/10.1038/srep36770>.
85. EDALATI, K.; SHAO, H.; EMAMI, H.; IWAOKA, H.; AKIBA, E.; HORITA, Z. Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion. *Int. J. Hydrog. Energy* 2016, 41, 8917–8924. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.146>.
86. MONTERO, J.; Ek, G.; LAVERSENNE, L.; NASSIF, V.; SAHLBERG, M.; ZLOTEA, C. How 10 at% Al Addition in the Ti-V-Zr-Nb High-Entropy Alloy Changes Hydrogen Sorption Properties. *Molecules* 2021, 26, 2470. <https://doi.org/10.3390/molecules26092470>.
87. KUNCE I.; M. POLANSKI, T. CZUJKO, Microstructures and hydrogen storage properties of LaNiFeVMn alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 42, Issue 44, 2017, Pages 27154-27164, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.09.039>.
88. POLANSKI M.; M. KWIATKOWSKA, I. KUNCE, J. BYSTRZYCKI, Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): Hydrogen storage alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 27, 2013, Pages 12159-12171, ISSN 0360-3199, <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.024>.
89. ŠVÁB, M. Trendy ve vývoji vodíkového hospodářství, Česká energetická agentura 2006.

Příloha 2: Seznam slitin pro ukládání vodíku

Tab. 19: Seznam různých slitin a jejich hydrogenační vlastnosti

Slitina	Metoda výroby	Fáze slitiny	Absorpční kapacita H ₂ [hm.%]	H/M [hm.%]	Zdroj
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,4} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	1,12	-	2
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,3} Mo _{0,1} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	1,54	-	2
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,2} Mo _{0,2} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	1,18	-	2
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,1} Mo _{0,3} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	1,40	-	2
Ti _{0,2} Zr _{0,2} Mo _{0,4} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	0,92	-	2
Ti _{0,33} V _{0,33} Nb _{0,33}	Obloukové tavení	BCC	-	-	4
Ti _{0,25} V _{0,25} Cr _{0,25} Nb _{0,25}	Obloukové tavení	BCC	1,96	-	4
Ti _{0,25} V _{0,25} Cr _{0,25} Mo _{0,25}	Obloukové tavení	BCC	-	0,75	4
Ti _{0,2} V _{0,2} Cr _{0,2} Nb _{0,2} Ta _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	-	1,9	4
Ti _{0,2} V _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,2} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	-	1,9	4
Ti _{0,25} V _{0,25} Nb _{0,25} Hf _{0,25}	Obloukové tavení	BCC	-	2	4
Ti _{0,25} V _{0,25} Nb _{0,25} Ta _{0,25}	Obloukové tavení	BCC	-	1,9	4
Ti _{0,25} V _{0,25} Cr _{0,25} Nb _{0,25} Mo _{0,25}	Obloukové tavení	BCC	-	2	4
Ti _{0,25} Zr _{0,25} Nb _{0,25} Hf _{0,25}	Obloukové tavení	BCC	-	2	4
Ti _{0,2} V _{0,2} Zr _{0,2} Nb _{0,2} Hf _{0,2}	Obloukové tavení	BCC	2,1	1,7	23
Mg _{0,20} Al _{0,20} V _{0,20} Cr _{0,20} Ni _{0,20}	Reaktivní mletí	BCC	0,3	0,09-0,14	33
Mg _{0,28} Al _{0,19} V _{0,28} Cr _{0,19} Ni _{0,06}	Reaktivní mletí	BCC (hlavní i vedlejší) MgH ₂ (vedlejší)	0,28-0,41	0,11-0,16	33
Mg _{0,22} Ti _{0,22} Cr _{0,11} Mn _{0,11} Ni _{0,11} Nb _{0,22}	Reaktivní mletí	BCC (hlavní) Cr a Mn (vedlejší)	-	0,8	43
Mg _{0,20} Ti _{0,20} V _{0,20} Cr _{0,20} Fe _{0,20}	Reaktivní mletí	BCC (hlavní), MgH ₂ (vedlejší)	0,37	-	45

$Mg_{0,33}V_{0,33}Cr_{0,33}$	Reaktivní mletí	BCC	0,95	-	45
$Ti_{0,17}V_{0,17}Cr_{0,17}Fe_{0,17}Ni_{0,17}Zr_{0,17}$	LENS	Lavesova fáze (hlavní) alfa fáze Ti (vedlejší)	1,81	-	48
$Ti_{0,2}V_{0,2}Zr_{0,2}Nb_{0,2}Mo_{0,2}$	LENS	BCC (hlavní) NbTi ₄ (vedlejší)	2,3	2,1	48
$Ti_{0,2}V_{0,2}Zr_{0,2}Nb_{0,2}Mo_{0,2}$	LENS	BCC (hlavní) Zr (Ppt)	0,59	1,96	48
MgH_2	Kulové mletí	MgH_2 (hlavní), Mg(OH) (vedlejší)	7,6	-	58
MgH_2-TiB_2	Kulové mletí	MgH_2 (hlavní), Mg(OH) a TiB_2 (vedlejší)	6,3	-	58
TiFe	Obloukové tavení	FeTi a FeTiH	1,9	0,98	65
$TiCr_{1,78}$	SLM	Lavesova fáze C36 (hlavní), C14 (vedlejší)	-	-	71
$Mo_{0,25}Nb_{0,25}Ta_{0,25}V_{0,25}$	Obloukové tavení	BCC	-	-	72
$Ti_{0,89}Nb_{0,01}Cr_{0,10}$	Kulové mletí	BCC	0,29	-	73
$Ti_{0,87}Nb_{0,03}Cr_{0,10}$	Kulové mletí	BCC	0,88	-	73
$Ti_{0,85}Nb_{0,05}Cr_{0,10}$	Kulové mletí	BCC	1,70	-	73
$Ti_{0,20}Fe_{0,40}Ni_{0,15}Zr_{0,20}Nb_{0,05}$	Obloukové tavení	Lavesova fáze C14 (hlavní) BCC (vedlejší)	1,38	0,95	77
$Ti_{0,20}Fe_{0,20}Ni_{0,20}Zr_{0,20}Nb_{0,20}$	Obloukové tavení	Lavesova fáze C14 (hlavní) BCC (vedlejší)	1,64	1,17	77
$Mg_{0,22}Ti_{0,22}Fe_{0,11}Co_{0,11}Ni_{0,11}Zr_{0,22}$	Reaktivní mletí	BCC	1,2	0,67	80
$Mg_{0,22}Ti_{0,22}Fe_{0,11}Co_{0,11}Ni_{0,11}Zr_{0,22}$	Reaktivní mletí	FCC	-	-	80
$Al_{0,17}Cr_{0,17}Fe_{0,17}Mn_{0,17}Ni_{0,17}W_{0,17}$	Mechanické legování	BCC (hlavní) FCC (vedlejší)	0,62	-	81
$Ti_{0,20}Zr_{0,20}Hf_{0,20}Sc_{0,20}Mo_{0,20}$	Obloukové tavení	BCC	-	-	82