

ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ

ÚSTAV MATERIÁLOVÉHO INŽENÝRSTVÍ



**Strukturní analýza slitiny TiNbCr vhodné pro skladování vodíku
v pevné fázi**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2024

Peter PRAŽENICA

Studijní program: Výrobní inženýrství

Vedoucí práce: Ing. Pavlína Hájková, Ph.D

Sem se vloží zadání

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci s názvem „Strukturní analýza slitiny TiNbCr vhodné pro skladování vodíku v pevné fázi“ vypracoval samostatně a s použitím podkladů uvedených v seznamu použité literatury pod vedením Ing. Pavlíny Hájkové, Ph.D. Vzhledem k tomu, že čeština není můj mateřský jazyk, jsem pro úpravu gramatické a stylistické stránky využil nástroj umělé inteligence ChatGPT-4o.

V Praze

.....

Peter Praženica

Poděkování

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu mé diplomové práce Ing. Pavlíně Hájkové, Ph.D. za odborné vedení diplomové práce, konzultace a užitečné rady.

Taktiež by som chcel touto cestou poďakovať svojej rodine za podporu a trpezlivosť počas celej doby môjho štúdia.

Moje poděkování patří také Ing. Eleně Čižmárové, Ph.D., Ing. Jakobovi Horníkovi Ph.D. a Ing. Jakobovi Horváthovi Ph.D. za veškerou pomoc při experimentální části.

Anotační list

Jméno autora:	Peter Praženica
Název DP:	Strukturní analýza slitiny TiNbCr vhodná pro skladování vodíku v pevné fázi
Anglický název DP:	Structural analysis of a TiNbCr alloy suitable for base hydrogen storage
Rok:	2024
Studijní program:	N0715A270001 Výrobní inženýrství
Ústav:	12132 - Ústav materiálového inženýrství
Vedoucí BP:	Ing. Pavlína Hájková, Ph.D.
Bibliografické údaje:	počet stran 65 počet obrázků 51 počet tabulek 21
Klíčové slova:	vodík, skladování vodíku v pevné fázi, středněentropické slitiny, vysokoentropické slitiny, kovové hydridy, Hume-Rotheryho pravidla, 3D tisk, DED, strukturní analýza, chemická analýza, fázová analýza, měření mikrotvrdosti, nanoindentace
Keywords:	hydrogen, hydrogen storage in solid state, medium-entropy alloys, high-entropy alloys, metal-hydrides, Hume-Rothery rules, 3D print, DED, structural analysis, chemical analysis, phase analysis, microhardness measurement, nanoindentation
Anotace:	Tématem této diplomové práce je strukturní analýza slitiny TiNbCr. Práce se v teoretické části zabývá problematikou skladování vodíku v pevné fázi a rozebírá také některé konkrétní slitiny. Dále je popsán návrh slitiny pro skladování vodíku empirickou a semi-empirickou metodou a její technologie výroby. V praktické části jsem slitinu TiNbCr ověřil či je vhodná pro skladování vodíku a popsal výsledky její strukturní, chemické a fázové analýzy. Na konec praktické části jsem popsal výsledky zkoušek mechanických vlastností.
Abstract:	The subject of this thesis is the structural analysis of the TiNbCr alloy. The theoretical part addresses the issue of hydrogen storage in the solid phase and discusses some specific alloys. Additionally, it describes the design of the alloy for hydrogen storage using empirical and semi-empirical methods and its manufacturing technology. In the practical part, I evaluated the suitability of the TiNbCr alloy for hydrogen storage and described the results of its structural, chemical, and phase analysis. At the end of the practical part, I presented the results of the mechanical properties tests.

Obsah

Seznam zkratk a symbolů	VI
Úvod	1
1 Vodík.....	2
1.1 Výroba vodíku	2
1.2 Současné skladování vodíku	3
1.3 Skladování vodíku v pevné fázi	4
2 Metody navrhování kompozice slitin pro skladování vodíku	8
2.1 PCT křivky	8
2.2 Empirická metoda výpočtu	9
2.3 Semi-empirická metoda výpočtu.....	10
3 Technologie výroby	12
3.1 Aditivní výroba kovových vzorků	13
4 Materiály vhodné pro skladování vodíku na bázi kovových hydridů	15
4.1 Kovové hydridy	15
4.1.1 Shrnutí vybraných kovových hydridů	16
4.1.2 Vysokoentropické slitiny	21
5. Praktická část.....	23
5.1 Ověření vhodnosti slitiny pro skladování vodíku	24
5.2 Tisk a optimalizace tisku vzorků	28
5.3 Mikrostrukturní analýza	31
5.3.1 Světelná mikroskopie	31
5.3.2 Elektronová mikroskopie.....	43
5.3.3 Rentgenová difrakční analýza fázového složení.....	55
5.4 Analýza mechanických vlastností	57
5.4.1 Zkouška mikrotvrdosti	57
5.4.2 Zkouška nanoindentace.....	59
5.5 Shrnutí a Diskuse	62
Závěr	64
Doporučení.....	65
Použitá literatura.....	66
Příloha č.1.....	72

Seznam zkratek a symbolů

ΔG_{mix}	změna Gibbsovy energie při směšování [J/mol]
ΔH_{mix}	entalpie směšování [J/mol]
ΔS_{conf}	změna konfigurační entropie [$J/K \cdot mol$]
ΔS_{mix}	entropie směšování [$J/K \cdot mol$]
p_{eq}	rovnovážný tlak [Pa]
p_{eq}^0	izotermický tlak [Pa]
V_{MH}	objem hydridů [m^3]
V_{ed}	objemová hustota energie [J/m^3]
k_B	Boltzmannova konstanta [J/K]
m_{H_2}	maximální absorbovaná hmotnost vodíku [kg]
ΔH	změna entalpie [J/mol]
ΔS	změna entropie [$J/K \cdot mol$]
BCC	body centered cubic (krychlově tělesně středěná)
CALPHAD	calculation of phase diagrams (výpočet fázových diagramů)
COF	covalent organic frameworks (kovalentní organické sítě)
DED	direct energy deposition (3D tisk metodou přímé energetické depozice)
DFT	density functional theory (teorie funkcionálu hustoty)
DOE	U.S. Department of Energy (Ministerstvo energetiky Spojených států amerických)
FCC	face centered cubic (krychlově plošně středěná)
HCP	hexagonal close packed (hexagonální těsně uspořádaná)
HEA	high entropy alloy (slitina s vysokou entropií)
HEBM	high energy ball milling (vysokoenergetické kulové mletí)
HPT	high pressure torsion (vysokotlaká torze)
IMC	intermetallic compounds (intermetalické sloučeniny)
LENS	laser engineered net shaping (3D tisk metodou laserového tvarování sítí)
MEA	medium entropy alloy (středněentropická slitina)
MOF	metal organic frameworks (kovově-organické sloučeniny)

NO_x	oxidy dusíku
PCT	pressure-composition-temperature (tlak-složení-teplota)
PEM	proton exchange membrane (membránová elektrolýza)
PIM	polymer of intrinsic microporosity (polymer s vnitřní mikroporozitou)
VEC	valence electron concentration (koncentrace valenčních elektronů)
δ	atomic size mismatch (nesoulad velikosti atomů)
$\delta\chi$	Pauling electronegativity (Paulingova elektronegativita)
<i>LHV</i>	lower heating value of hydrogen (nižší výhřevnost vodíku)
R	universal gas constant (univerzální plynová konstanta)
T	thermodynamic temperature (termodynamická teplota)
w	number of microscopic arrangements (počet mikroskopických uspořádání)
Ω	Yang and Zhang parameter (parametr navržený Yangem a Zangem)

Úvod

Od začátku 21. století je globální snaha o snížení negativních dopadů na životní prostředí, jakými jsou znečištění ovzduší jedovatými látkami (např. NO_x a těžkými kovy) a vypouštění skleníkových plynů do atmosféry. Proto je nutné využívat v co nejvyšší možné míře zdroje čisté energie. Obnovitelné zdroje energie jako solární a větrné elektrárny, mají nahodilý charakter dodávky elektrické energie. Pro zajištění stabilní dodávky je nutná akumulace přebytečné elektrické energie pomocí bezpečného, netoxického a reverzibilního skladovacího systému s dostatečně rychlou možností přeměny na využitelnou energii. V tomto případě se jako vhodná možnost jeví přeměna přebytečné elektrické energie na vodík prostřednictvím elektrolýzy, který lze následně využít v palivových článcích pro výrobu elektrické energie. Další oblastí, kde se střetáváme s významným znečišťováním ovzduší je automobilová doprava, která ve většině případů využívá jako zdroj energie spalovací motory na fosilní paliva.

Konvenční skladování vodíku v jeho plynné nebo kapalně fázi přináší významná bezpečnostní rizika. Vodík je extrémně hořlavý a vykazuje sklon k úniku ze skladovacích nádrží, protože H_2 je nejmenší a nejjednodušší molekula, kterou známe. Navíc kapalný vodík vyžaduje extrémně nízké teploty (přibližně -253 °C), což zvyšuje složitost a náklady na jeho skladování [1].

Srovnání kapalného vodíku a benzínu z hlediska hustoty a energetické účinnosti přináší několik klíčových poznatků, které mají významné dopady na praktické využití vodíku jako paliva v dopravních prostředcích. Vodík jako palivo nabízí vyšší energetickou hustotu na kilogram než benzín, avšak jeho nízká objemová hustota v kapalném stavu znamená, že je potřeba mnohem větší objem nádrží pro uložení stejného množství energie. Tento fakt představuje významný problém zejména pro dopravní prostředky, kde je efektivní využití prostoru zásadní [1].

Z tohoto důvodu se vývoj zaměřil na skladování vodíku v pevné fázi, včetně slitin kovů. Slitiny lehkých kovů a slitiny s vysokou entropií (HEA), které mají velký potenciál pro absorpci/desorpci vodíku za okolních podmínek, a jsou předmětem vědeckého zájmu. Jako široce přijímané kritérium pro hodnocení jsou brány cíle stanovené americkým Ministerstvem energetiky (DOE - U.S. Department of Energy). Pro rok 2025 jsou u skladovacích systémů pro vodík ve vozidlech stanoveny následující cíle: gravimetrická hustota $1,8\text{ kWh} / \text{kg}$, ($5,5\% \text{ hm. vodíku}$) a objemová hustota $1,3\text{ kWh} / \text{l}$ ($0,040\text{ kg vodíku/l}$). Dlouhodobým cílem je dosáhnout gravimetrické hustoty $2,2\text{ kWh} / \text{kg}$ ($6,5\% \text{ hm. vodíku}$) a objemové hustoty $1,7\text{ kWh} / \text{l}$ ($0,050\text{ kg vodíku/l}$) [2], [3].

Tato diplomová práce navazuje na diplomovou práci Ing. Františka Kalianka - Návrh slitiny vhodné pro skladování vodíku v pevné fázi a optimalizace parametrů výroby [4]. V teoretické části shrnuji nedávné pokroky v ukládání vodíku v pevné fázi. Část práce je věnovaná též studiu vlastností HEA, i když je námi zkoumaná slitina se střední entropií (MEA). Důvodem je, že se tyto metody návrhu dají aplikovat i v našem případě a je k nim dostupné velké množství informací [5], [6]. Dále jsou stručně popsány návrhy výpočtových metod využívajících empirické parametry a následně jsou popsány výpočtové metody využívající pokročilé výpočtové metody. V praktické části jsem se zaměřil na výpočet vlastností vhodných pro skladování vodíku pomocí empirického přístupu na základě Hume-Rotheryho pravidel pro konkrétní slitinu. Následně jsem vzorky z již dříve navržené slitiny nechal vyrobit pomocí 3D tisku. Pro tento účel jsem využil tiskárnu Ústavu materiálového inženýrství, Fakulty strojní na ČVUT v Praze, která pracuje s technologií DED (direct energy deposition) a konkrétně se jedná o model Insstek MX-Lab L1 s maximálním výkonem 300 W .

1 Vodík

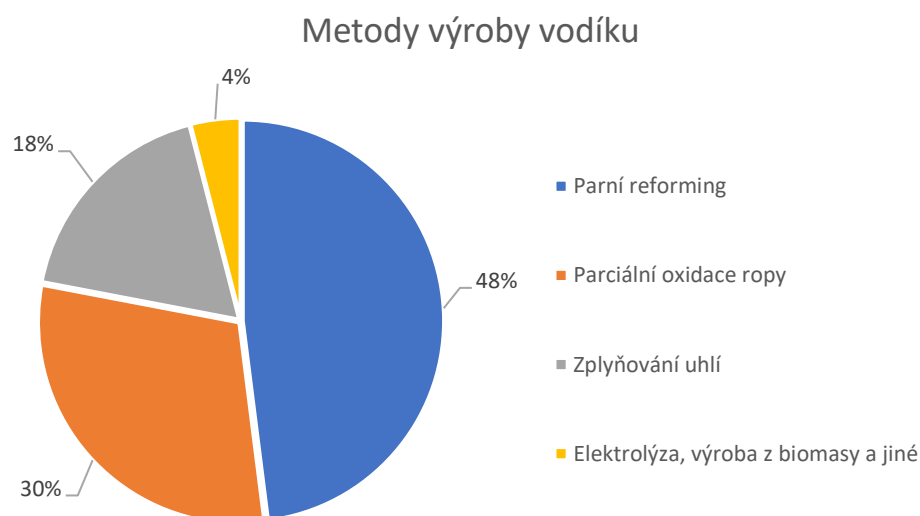
Vodík je nejlehčí plynný chemický prvek, který tvoří až dvě třetiny celé vesmírné hmoty. Jedná se o třetí nejrozšířenější prvek na Zemi, přesto se nevyskytuje téměř vůbec jako samostatná molekula, protože je vysoce reaktivní a okamžitě tvoří sloučeniny. Vodík je nejlehčí a nejjednodušší plynný chemický prvek. Charakteristicky je vodík bezbarvý, bez chuti, bez zápachu, netoxický a bezemisní, je hořlavý a při zahřátí velmi reaktivní [7].

Vodík je také velmi dobře známým nosičem čisté energie a vyznačuje se vysokou hustotou energie. Vodík tak představuje prostředek k ukládání elektřiny prostřednictvím chemických nebo fyzikálních vazeb.

1.1 Výroba vodíku

Jelikož se vodík v čisté formě na Zemi téměř nevyskytuje, a proto se musí vyrábět z chemických sloučenin, které jej obsahují. Mezi tyto sloučeniny patří zejména fosilní paliva, dále biomasa a voda. Vodík je z těchto surovin získáván různými extrakčními procesy, které musejí být bezpečné, šetrné k životnímu prostředí a dostatečně ekonomicky efektivní, aby zajišťovali konkurenceschopnost v energetickém sektoru. Ve všech případech je zapotřebí dodat energii, kterou je možné v omezeném množství získat zpět. Z tohoto důvodu, je také používáno označení energetický vektor neboli právě výše zmíněný nosič energie [8].

V současnosti s ohledem na většinovou spotřebu fosilních paliv existují metody výroby vodíku, které využívají samotná paliva nebo vedlejší produkty jejich výroby. Mezi tyto metody patří parní reformace zemního plynu, zplyňování uhlí a parciální oxidace vyšších ropných uhlovodíků. Tyto metody tvoří přibližně 96 % celkové produkce vodíku. Zbývá 4 % pochází z alternativních zdrojů, z nichž nejpodstatnější je elektrolýza (alkalická, PEM – (membránová elektrolýza), vysokoteplotní), dále sem patří i termochemické štěpení vody, zplyňování biomasy a fermentace vlhké biomasy. Poslední zmíněná metoda zahrnuje výrobu vodíku pomocí mikroorganismů, které působí jako katalyzátor reakce. Zastoupení jednotlivých výrobních metod je na následujícím obrázku (Obr. 1) [7], [9].



Obr. 1 - Znázornění metod výroby vodíku [10]

1.2 Současné skladování vodíku

V současnosti je nejperspektivnější a komerčně nejvyspělejší technologií pro skladování vodíku jeho stlačování v plynném skupenství. Takto uložený vodík má tendenci ze skladovacího systému uniknout vzhledem k jeho velmi malé velikosti molekuly. Moderní zásobníky jsou již vyrobeny z mimořádně pevných a neprodyšných materiálů, které umožňují bezpečné uskladnění s minimálními ztrátami uloženého vodíku. Stacionárně je vodík skladován ve velkoobjemových ocelových tlakových nádobách v plynném skupenství. Jde o energeticky náročný proces, kdy je pro stlačení vodíku na 35 MPa spotřebováno cca 15 – 20 % energie uložené v palivu [7].

Druhou možností je převádět vodík do kapalného skupenství. Nevýhodou tohoto postupu nicméně je, že je potřeba vodík v této formě udržovat při teplotě -253 °C v kryogenních skladovacích zásobnících. Při jeho manipulaci a využívání následně dochází k únikům, které se dějí následkem vypařování vodíku, který se takto chová při vyšší teplotě než -253 °C . Pouze na samotné zkapalnění je potřeba až 30 – 40 % celkově obsažené energie v palivu [7].

Jiná nekonvenční metoda je skladování vodíku v močovíně. Tato metoda nabízí několik výhod, jako je nízká cena, chemicky řízené uvolňování vodíku a možnost napojení na již existující infrastrukturu. Nicméně tyto výhody jsou vyváženy několika nevýhodami: při uvolňování vodíku z močoviny vzniká jako vedlejší produkt oxid uhličitý (CO_2), který je náročné odfiltrovat, rychlost reakce rozkladu močoviny nemusí být dostatečně vysoká bez použití specifického katalyzátoru a dosahování reverzibility je náročné [10].

Dalším způsobem, jak uchovávat vodík je skladování v pevné fázi. Skladování vodíku v pevné fázi se dělí podle povahy vazby s materiálem na vodík fyzikálně adsorbovaný (fyziosorpce) a chemicky absorbovaný (chemisorpce), tyto metody se dále dělí na různé skupiny, jak je uvedeno na dalším obrázku (Obr. 2) [11], [12].

- Fyziosorpce je proces, při kterém je molekulární vodík adsorbován na povrch pevných látek pomocí van der Waalsových interakcí. Používají se zde materiály na bázi uhlíku, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, vlákna, fullereny, aktivní uhlí, zeolity, kovově-organické sloučeniny (MOF) a kovalentní organické sítě (COF). Dále se využívají polymery s vnitřní pórovitostí (PIM). Vodík se z těchto materiálů uvolňuje například tepelnou stimulací. Tyto materiály vykazují velmi dobrou reverzibilitu a rychlou kinetiku. Nevýhodou je, že vodík musí být skladován při velmi nízkých teplotách, protože za okolních teplot je jejich skladovací kapacita nízká.
- Na druhé straně chemisorpce zahrnuje chemickou reakci atomárního vodíku s pevnými látkami za vzniku hydridů, které mohou být kovové nebo komplexní. Bylo vyvinuto a testováno několik prototypů nádob pro skladování komplexních hydridů, zejména s $NaAlH_4$ a $Mg(NH_2)_2 - LiH$, které vykazují vysokou energetickou hustotu. Avšak složitost hydrogenačních a dehydrogenačních reakcí u komplexních hydridů a nedostatek reverzibility momentálně brání jejich širšímu využití.

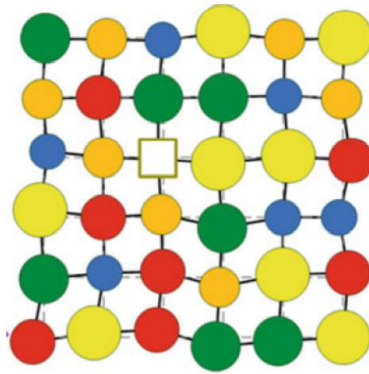


Obr. 2 - Způsoby a strategie pro skladování vodíku [13]

1.3 Skladování vodíku v pevné fázi

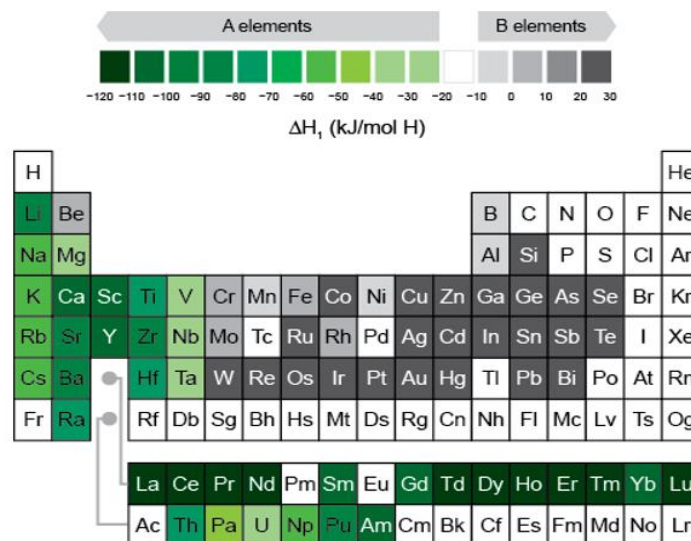
Zde je největší pozornost věnována sloučeninám některých kovů s vodíkem, známé jako hydridy. Tyto sloučeniny jsou totiž v sobě schopny absorbovat značná množství vodíku převyšující požadavky DOE, které byly uvedeny v úvodu. Zejména hydridy na bázi lehkých kovů (*Mg, Ca, Li, Na, Al*). Hydridy se obvykle syntetizují reakcí kovů s plynným vodíkem za vysokých teplot a tlaků. Za teploty okolí jsou stabilní, nerozkládají se a jsou tedy relativně bezpečnými zásobníky vodíku. K jejich rozkladu dochází při vyšších teplotách, přičemž se uvolňuje vodík. Ideální je, aby rozklad probíhal za mírně zvýšených teplot (*do 100°C*), aby samotný ohřev hydridu nespotřeboval nadměrné množství energie. Současný výzkum a vývoj se zaměřuje na hledání hydridů s nízkými teplotami rozkladu a vysokým obsahem vodíku. Již byly navrženy účinné systémy schopné absorbovat vysoké množství vodíku, které se přibližuje a u některých dokonce převyšují 10%. Jmenovat lze např. hydridy MgH_2 , LiH_4 , NaH_4 , $NaAlH_4$, $Mg(AlH_4)_2$ a další. Například první zmíněný hydrid MgH_2 obsahuje až 7,6 hm. % H_2 , ale pro desorpci je potřeba teplot až 300 °C a kinetika absorpce a desorpce je příliš pomalá. [7], [14].

Kromě výzkumu a vývoje binárních a ternárních systémů a intermetalických sloučenin (IMC – Intermetallic compounds) je velká pozornost věnována HEAs. Tyto slitiny se oproti konvenčním slitinám odlišují, že obsahují minimálně 5 hlavních prvků. Atomový poměr těchto prvků se pohybuje v rozmezí 5 – 35 %. Každý prvek obsažený méně jak 5 % označujeme jako minoritní [15]. Schematické znázornění slitiny je uvedeno na dalším obrázku (Obr. 3) Výzkum těchto slitin je založen na pozorování, že slitiny s vysokou entropií mají tendenci vytvářet koncentrované převážně jednofázové tuhé roztoky a dochází k omezení přítomnosti sekundárních fází. Tyto slitiny se nejčastěji vyskytují ve fázovém uspořádání s mřížkou kubickou plošně centrovanou (FCC – face centered cubic), kubickou prostorově centrovanou (BCC – body centered cubic) a hexagonálně těsně uspořádanou (HCP – hexagonal close packed). Slitiny s BCC uspořádáním jsou velmi slibné pro skladování vodíku. [16].



Obr. 3 - 2D znázornění HEAs a pokrivení mřížky. Rovnoměrným zastoupením pěti různých prvků dochází k deformaci okolí jednotlivých atomů. [16]

Při výzkumu a vývoji slitin pro skladování vodíku je klíčovým faktorem afinita jednotlivých prvků k vodíku, která se vyjadřuje především entalpií tvorby hydridu. Jednotlivé prvky lze rozdělit do dvou kategorií: hydridotvorné (prvky typu A) a nehydridotvorné (prvky typu B). Hydridotvorné prvky mají nižší hodnoty entalpie a vyšší tendenci k tvorbě hydridové fáze. Naproti tomu nehydridotvorné prvky mají vyšší hodnoty entalpie, což ztěžuje tvorbu hydridové fáze [4]. Hodnoty entalpie jednotlivých prvků jsou uvedeny na obrázku (Obr. 4).



Obr. 4 - Periodická tabulka: zelenou barvou jsou označené hydridotvorné prvky (A) a šedivou nehydridotvorné prvky (B) [17]

Vznik HEA lze nejlépe popsat pomocí Gibbsovy energie (ΔG_{mix}), která je určena změnou entalpie (ΔH_{mix}), termodynamické teploty (T) a směšovací entropií (ΔS_{mix}):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

Pokud v Gibbsově volné energii dominuje směšovací entalpie, má slitina tendenci stabilizovat intermetalické sloučeniny a uspořádané fáze. Naopak, když je Gibbsova volná energie více ovlivněna entropií, má slitina tendenci vytvářet tuhé roztoky.

Existují další definice slitin s vysokou entropií založené na celkové konfigurační entropii (ΔS_{conf}), která musí pro HEAs splňovat nerovnost:

$$\Delta S_{conf} \geq 1,5 R \quad (2)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, $8,314 \text{ J}/(\text{K mol})$.

Smícháním 2 a více různých prvků dojde ke změně entropie systému, tento rozdíl entropie nazýváme směšovací entropie a značíme ji ΔS_{mix} . Z různých typů příspěvků k celkové entropii systému (vibrační, elektronický, magnetický a konfigurační), je konfigurační entropie obvykle největší, a proto je často synonymně označována jako entropie směšovací.

Celkovou konfigurační entropii systému lze vypočítat jako:

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln(w) \quad (3)$$

kde k_B je Boltzmannova konstanta a w vyjadřuje počet všech mikrostavů (mikroskopických uspořádání) odpovídající danému stavu systému.

Pro celkovou konfigurační entropii tuhého roztoku s n prvky a s molárními zlomky x_i pak platí:

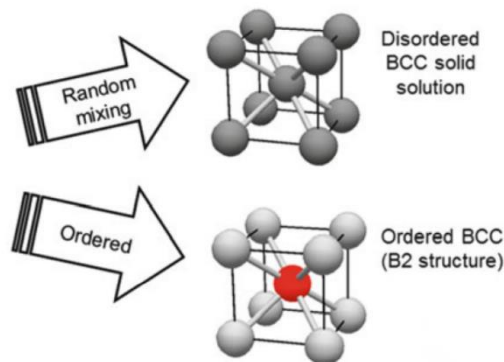
$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln(x_i) \quad (4)$$

Fyzikální metalurgie HEA

Na rozdíl od klasických slitin je třeba modifikovat principy fyzikální metalurgie pro HEAs, které obsahují několik prvků. HEAs se vyznačují čtyřmi hlavními vlastnostmi: efektem vysoké entropie, výraznou deformací krystalové mřížky, pomalou difuzí a koktejlovým efektem [16], [17].

Efekt vysoké entropie ovlivňuje termodynamiku systému a mikrostrukturu. Pomalá difuze se projevuje v kinetice a fázových transformacích. Deformace mřížky ovlivňuje pevnost a odolnost slitiny, ale snižuje tepelnou a elektronovou vodivost. Koktejlový efekt způsobuje nečekané vlastnosti ve struktuře a mikrostruktuře slitiny [17], [18].

Elementární fáze, intermetalické fáze a tuhé roztoky ve slitinách soupeří o stabilitu. Vysoká entropie způsobuje, že tuhé roztoky nemají preference v obsazování poloh v krystalické mřížce, což vede k homogennímu smíšení prvků. Intermetalická fáze je tuhý roztok s pravidelně obsazenými uzlovými body krystalové mřížky, jeden konkrétní případ můžeme vidět na obrázku (Obr. 5). Takový krystal má naopak specifickou stechiometrii a specifickou krystalovou mřížku, například Ni_3Al nebo $TiAl$. Tuhý roztok je fáze s namixováním všech prvků do struktur BCC, FCC, HCP. Tuhé roztoky nemají oproti intermetalickým fázím preference v obsazování určitých poloh jen některými atomy, dochází tak ke stejné pravděpodobnému obsazování uzlových bodů všemi prvky [17], [18].



Obr. 5 - Schématické znázornění uspořádané a neuspořádané BCC struktury, červená kulička představuje konkrétní prvek, který bude vždy ve stejné poloze u uspořádané struktury [16]

Deformace mřížky v HEAs způsobuje vnitřní napětí, které ovlivňuje mechanické a fyzikální vlastnosti. Pomalá difúze v HEAs zpomaluje fázové transformace kvůli nutnosti difúze několika prvků a omezené koncentraci vakancí [17], [19].

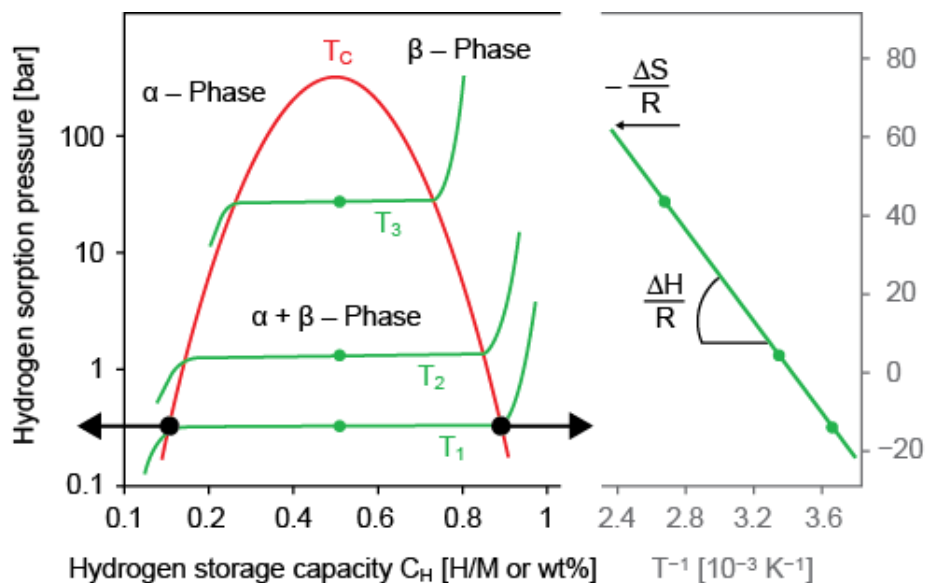
Koktejlový efekt je u HEAs výraznější než v konvenčních slitinách, protože zahrnuje interakce mezi mnoha prvky, což vede k jedinečným vlastnostem na atomární, mikro a makro úrovni. Tento efekt výrazně ovlivňuje morfologii zrn, rozhraní fází a celkové vlastnosti slitiny [17], [20].

2 Metody navrhování kompozice slitin pro skladování vodíku

Studium jednofázových slitin je klíčové pro pochopení formování víceprvkových slitin a k objasnění jejich vlastností. Jednofázové slitiny jsou preferovány na základě předpokladu, že sekundární fáze (většinou intermetalické sloučeniny) mají škodlivý vliv na jejich vlastnosti. Jak bylo zmíněno v předcházející kapitole, pro skladování vodíku v pevné fázi jsou upřednostňovány především krystalické fáze s mřížkami BCC, HCP, případně Lavesovy fáze typu C14 a C15. Jelikož k nalezení jednofázové slitiny zatím neexistuje ucelený návod, je počet těchto slitin malý [16]. Pro odhad těchto parametrů se často užívají postupy běžné pro konvenční slitiny, jako je metoda CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams), ab initio molekulární dynamika, DFT (density functional theory) výpočty, empirická pravidla a analýza experimentálně připravených fázových diagramů slitin. Většina známých slitin s vysokou entropií po přípravě nebo žihání obsahuje více než jednu fázi [17], [18]. Nejčastěji citovanou metodou pro návrh jednofázových slitin pro skladování vodíku je empirická metoda, která propojuje tvorbu fází s parametry jako je nesoulad velikosti atomů (δ), koncentrace valenčních elektronů (VEC), Paulingovy elektronegativity ($\delta\chi$) a směšovací entalpie [13].

2.1 PCT křivky

Termodynamiku tvorby hydridů prostřednictvím plynné fáze lze popsat pomocí izoterm v závislosti na tlaku a chemickém složení, nazývanou také PCT křivka (tlak – složení – teplota); jak je uvedeno na následujícím obrázku (Obr. 6). Na počátku se během absorpce v kovové mřížce rozpouští malé množství vodíku, který je rozpuštěn v tuhém roztoku a obecně ho označujeme jako α -fázi. Při dalším růstu koncentrace vodíku dojde k nukleaci a růstu nové fáze, kterou označujeme jako β -fázi. Při rovnovážném tlaku a určité teplotě koexistují obě fáze, tzv. tlaková prodleva (plateau). Délka tlakové prodlevy je funkcí obsahu vodíku. Po přeměně veškeré α -fáze na β -fázi dochází k růstu tlaku a tvorbě hydridů a tím pádem k absorpci vodíku slitinou. Při tlaku nižším, než je tlaková prodleva bude β -fáze nestabilní a dochází k uvolnění vodíku ze slitiny neboli desorpci [21], [22].



Obr. 6 - Izotermy tlak-složení, také nazývané PCT křivky. Upraveno/překresleno z č.j. [22], [23]

Rovnovážný tlak je závislý na teplotě a souvisí se změnou entalpie (ΔH) a entropie (ΔS). Změna entropie je spojena především s disociací molekul vodíku na adsorbované atomy vodíku na povrchu materiálu. Jelikož je entropie plynu dominantním parametrem, bude změna entropie víceméně stejná pro všechny známé hydridové systémy. Hodnota entropie ukazuje na „pevnost“ vazby vodíku ve slitině [15]. Hodnoty entropie a entalpie lze experimentálně získat z Van't Hoffovy rovnice:

$$\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0}\right) = \frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta S}{R}, \quad (7)$$

kde p_{eq}^0 je tlak, při kterém vzniká přímka, p_{eq} je rovnovážný tlak, T je absolutní teplota, ΔH a ΔS jsou změny entalpie a entropie a R je univerzální plynová konstanta.

Z progresu Van't Hoffovy závislosti $\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0}\right)$ na $1/T$, lze určit ΔH a ΔS , jak je uvedena na předchozím obrázku (Obr. 6).

Protože bylo zjištěno, že výpočty kohezních vlastností a 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 práci, různé hustotě elektronů a struktuře elektronového pásu základního kovu [1], [4].

2.2 Empirická metoda výpočtu

Dosud většina zkoumaných slitin byla vícefázových. Návrh jednofázových slitin je založen na výpočtu a korelaci různých empirických parametrů s ohledem na Hume-Rotheryho pravidla. Podle těchto pravidel je tvorba jednofázových tuhých roztoků upřednostňována, pokud slitiny obsahují prvky s podobnou velikostí atomů, elektronegativitou a valencí, spolu se stejnými krystalickými strukturami. Pomocí těchto pravidel a koncentrací prvků ve slitině jsou v empirickém přístupu termíny pro rozdíly ve velikosti atomů (δ), Paulingovy elektronegativity (δ_χ), koncentrace valenčních elektronů (VEC), a termodynamických parametrů včetně směšovací entalpie (ΔH_{mix}) a parametru Ω navrženého Yangem a Zangem [15], [17], [23].

$$\delta = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \times 100, \quad (8)$$

$$\delta_\chi = \sqrt{\sum c_i \left(1 - \frac{\chi_i}{\bar{\chi}}\right)^2} \times 100, \quad (9)$$

$$VEC = \sum_{i=1}^N \{c_i VEC_i\}, \quad (10)$$

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i<j} 4H_{ij} c_i c_j, \quad (11)$$

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (12)$$

kde $T_m = \sum_{i=1}^n c_i(T_m)_i$, $\Delta S_{mix} = -R \sum c_i \ln c_i$, r_i je atomový poloměr, χ_i je elektronegativita, VEC_i je koncentrace valenčních elektronů prvku i , $\bar{r} = \sum c_i r_i$ je průměrný atomový poloměr, $\bar{\chi} = \sum c_i \chi_i$ je průměrná elektronegativita, c_i a c_j jsou atomové zlomky prvků i a j , H_{ij} je směšovací entalpie prvků i a j při ekvimolární koncentraci v pravidelných binárních roztocích, T_m je teplota tání prvku i a R je univerzální plynová konstanta [15], [17], [24].

2.3 Semi-empirická metoda výpočtu

Vzhledem k vysokému počtu teoreticky možných kompozic víceprvkových slitin s neznámými vlastnosti, některé metody návrhu jsou založené na termodynamice využívající semi-empirická pravidla. Těmito metodami jsou ab initio výpočty, strojové učení a CALPHAD (Calculation of Phases Diagrams), které byly použity k nalezení konkrétních slitin s dopředu určenými fázemi [25].

CALPHAD

Metoda CALPHAD (CALCulation of PHase Diagrams) využívá fenomenologického přístupu pro výpočet a předpovídání termodynamických, kinetických a dalších vlastností vícesložkových materiálových systémů. Je založena na popisu vlastností základních stavebních bloků materiálů, konkrétně fází, počínaje čistými prvky a binárními a ternárními systémy. S extrapolací z binárních a ternárních systémů CALPHAD předpovídá vlastnosti slitin vyššího řádu. V posledních desetiletích byla metoda CALPHAD úspěšně použita pro vývoj mnoha „skutečných“ inženýrských materiálů. Jádrem přístupu CALPHAD je transformace různých experimentálních dat o materiálových systémech na fyzikálně založených matematických modelech. Metodika se skládá ze čtyř hlavních kroků, tj. sběr dat, posouzení, optimalizace a archivace [26]. Pro kvaternární, kvinární a vyšší řádové kompozice je obecně vyžadována extrapolace, která snižuje přesnost předpovědí, ale stále poskytuje uspokojivé výsledky [15], [17]. Tato metoda má omezenou prediktivní schopnost, pokud jsou přítomny další neznámé intermetalické fáze, protože jsou mimo rozsahy proložené polynomiálními funkcemi [15], [27]. Dalším omezením této metody je skutečnost, že je založena na termodynamické rovnováze, a proto může postrádat predikci metastabilních fází, které jsou často přítomny v nejúspěšnějších slitinách [15], [28].

Uplatněním empirického přístupu pomocí parametrických a termodynamických výpočtů metodou CALPHAD lze poměrně přesně předpovědět fázové složení a stabilitu různých více prvkových slitin [23], [24], [27], [29]. Metoda CALPHAD je však omezena především dostupnými databázemi, které obsahují data alkalických kovů nebo kovů alkalických zemin, ale kombinace s přechodnými kovy zatím nejsou k dispozici [29].

Strojové učení (Machine learning – ML)

Dalším přístupem k výpočtu termodynamických vlastností slitin (zejména HEA) slouží model strojového učení, kdy je zjišťována stabilita hydridové fáze v mnoha kompozicích slitin. Tento model pomáhá zúžit výběr vhodných kompozic slitin pro laboratorní zkoušky na základě termodynamických vlastností. Tato metoda je úspěšně používána pro predikci závislosti $\ln\left(\frac{p_{eq}}{p_{eq}^0}\right)$ (viz. Kap. 2.1), ze které lze dále odhadnout ΔH a ΔS . Pro další nezbytná zlepšování je potřeba využití sofistikovanějších metod ML, které budou brát v potaz specifické krystalografické informace a zahrnovat více experimentálních tréninkových dat. Z tohoto důvodu algoritmus ML při výpočtech využívá centralizované úložiště dat, které je neustále rozšiřováno výsledky z předchozích výpočtů a experimentů. Prediktivní síla v širším

rozsahu parametrů může vést k objevu materiálů, které vykazují termodynamickou destabilizaci, aniž by byla snížena jejich kapacita pro skladování vodíku.

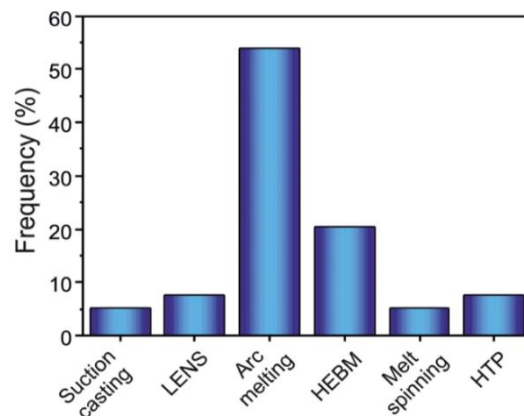
Výpočetní screeningový postup založený na funkční teorii hustoty (kap. 2.3.3) pro stanovení ΔH hydridů potvrdil trend destabilizace, který byl předpovězen strojovým učením (ML). [30], [31].

Teorie funkcionálu hustoty (Density Functional Theory – DFT)

Teorie funkcionálu hustoty (DFT) je kvantově-mechanická metoda pro výpočet vlastností různých materiálů. Jako součást ab-initio metod umožňuje DFT předpovídat materiálové vlastnosti bez nutnosti experimentálních dat. Jedním z jejích významných použití je stanovení entalpie tvorby hydridů, která se odhaduje závislosti Gibbsovy volné energie různých fází na chemickém složení a teplotě. Úspěch DFT umožňuje předvídat vlastnosti nových materiálů již v počáteční fázi jejich vývoje. Klíčovým prvkem DFT je elektronová hustota, která zjednodušuje výpočty ve srovnání s vlnovou funkcí mnoha těles. Hohenburg-Kohnův teorém dokazuje, že elektronová hustota určuje všechny základní vlastnosti systému. Metodou DFT byly úspěšně navrženy a analyzovány slitiny, jako například *TiZrVMoNb*, které slouží pro skladování vodíku [30], [32].

3 Technologie výroby

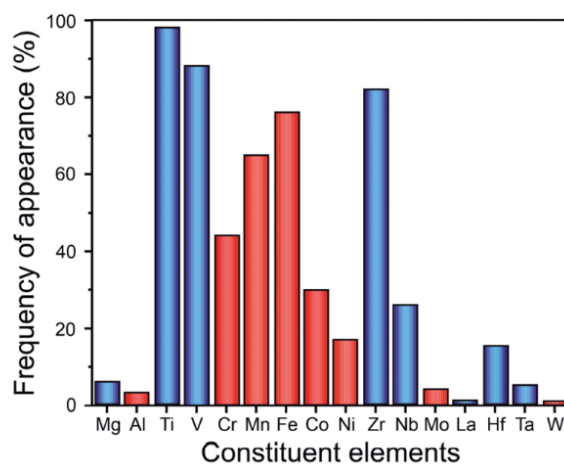
Po navržení vhodných kompozic slitin pomocí výše uvedených metod jsou následně tyto slitiny syntetizovány prostřednictvím různých metod, jako je obloukové tavení (Arc melting), vysokoenergetické kuličkové mletí (HEBM – High Energy Ball Milling) anebo vysokotlaká torze (HPT – High pressure torsion). Další možnosti jsou vakuové lití (Suction casting) a zvlákňování z taveniny (Melt spinning). Samotný proces výroby probíhá v různých atmosférách jako je například Ar, N nebo H_2 , [33],[34]. Dále lze navržené kompozice syntetizovat pomocí metody LENS (Laser Engineered Net Shaping). Grafické znázornění četnosti použití těchto metod je znázorněno na vedlejším obrázku (Obr. 7) [15], [35]. Většina slitin je syntetizována obloukovým tavením a HEBM.



Obr. 7 - Frekvence používání dané technologie pro výrobu HEA [14]

Obloukové tavení (Arc melting)

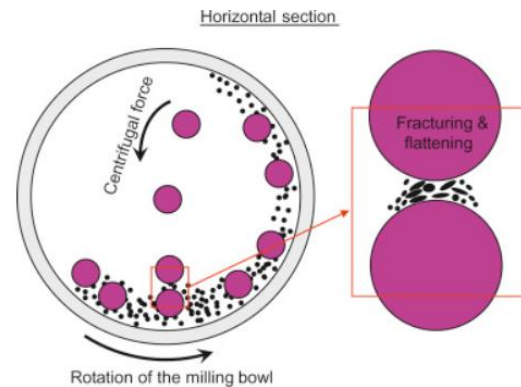
Obloukové tavení, prováděné buď ve vakuu nebo v inertní atmosféře, je nejpoužívanějších technologií přípravy slitin pro skladování vodíku, jak naznačuje množství dostupné literatury, zejména v případě slitin obsahující žáruvzdorné prvky. Tato metoda je účinná tam, kde se tuhé materiály ohřívají prostřednictvím obloukového plazmatu vytvořeného mezi elektrodou a kelímkem. V typickém procesu obloukového tavení, se vysoce čisté kovy jako jednotlivé složky taví dohromady při vysoké teplotě $> 1000\text{ }^{\circ}C$ a často se několikrát přetavují, aby se zajistila homogenita výsledné taveniny. Při využití této metody je nutné pečlivě zhodnotit, zda získané struktury jsou rovnovážné a zda odpovídají navrhovanému složení [8]. Nejčastěji používané prvky pro výrobu slitin vhodných pro skladování vodíku jsou uvedeny na obrázku vpravo (Obr. 8).



Obr. 8 - Frekvence prvků používaných k studiím na aplikaci skladování vodíku [14]

HEBM (High Energy Ball Milling – Vysokoenergetické kuličkové mletí)

HEBM je metoda, při níž jsou prášky jednotlivých čistých prvků nejprve rozdraceny na nanočástice prostřednictvím vysoké kinetické energie, a následně spojovány díky intenzivní plastické deformaci. Proces probíhá v kulovém mlýnu, kde prášková směs umístěná uvnitř mlýnu je vystavena vysokoenergetickým srážkám s mlecími kuličkami. Jelikož jsou směry otáčení mísy a kuliček opačné, jsou odstředivé síly střídavě synchronizovány. Tření způsobuje, že tvrdé mlecí kuličky a mletá prášková směs se střídavě valí po vnitřní stěně misky a narážejí na protější stěnu. Tento proces je znázorněn na obrázku (Obr. 9).



Obr. 9 - Ukázka přípravy slitin pomocí metody HEBM [49]

Energetické nárazy kuliček v normálním směru mohou dosahovat až 40násobku hodnoty gravitačního zrychlení. Během vysokoenergetického kulového mletí jsou částice prášku vystaveny intenzivním nárazům, což typicky probíhá v inertní nebo reaktivní atmosféře. Tato výrobní metoda byla úspěšně aplikována při přípravě slitin pro skladování vodíku na bázi hořčíku (*Mg*), nebo hydridů. Byla shledána efektivní pro získávání nanostruktur, které zlepšují termodynamické a kinetické vlastnosti těchto slitin [15], [36].

3.1 Aditivní výroba kovových vzorků

Aditivní výroba neboli 3D tisk je proces, při kterém se námi navrhnutá součást, vyrábí přidáváním materiálu po jednotlivých vrstvách. Fyzický 3D díl se vyrábí podle digitální předlohy (3D CAD modelu). Tato technologie nám poskytuje více volnosti při návrhu jednotlivých součástí, snížení nákladů při prototypové výrobě a eliminaci odpadního materiálu. Při vhodně nastavených podmínkách 3D tisku, máme možnost vyrábět díly, které bychom jinak nebyli schopni vyrobit. Dnes známe několik technologií pro 3D tisk kovů a každá z nich má určité výhody i nevýhody.

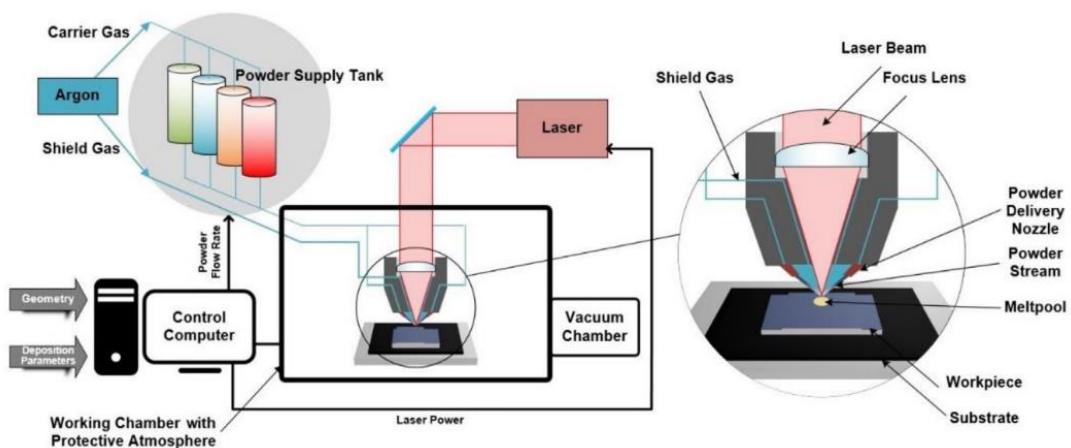
3D tisk pomocí technologie DED

Tisk pomocí technologie DED je aditivní výrobní proces, který umožňuje výrobu, část výroby a případné opravy kovových, keramických nebo polymerových součástí pomocí nanášení materiálu ve formě prášku nebo drátu. Základní princip spočívá v tom, že materiál ve formě prášku nebo drátu je přiváděn k místu, kde je následně taven a aplikován na substrát pomocí energie z laseru, plazmatu nebo elektronového paprsku. Tímto způsobem je vytvářena vrstva po vrstvě požadovaná geometrie součásti. DED je často využíváno i pro výrobu velkých a složitých kovových dílů, včetně součástí pro letectví, energetiku, automobilový průmysl a další odvětví. Tato technologie nabízí vysokou flexibilitu, rychlost a možnost využití široké škály materiálů, což ji činí atraktivní volbou i pro materiálový výzkum [37].

LENS – Laser engineered net shaping

LENS je nový výrobní proces pro výrobu kovových dílů a je specifickým podtypem technologie DED. Technologie LENS je však jedinečná v tom, že se při tisku dosahuje vyšší energetické hustoty v tavicí lázni díky soustavě čoček, které dokážou lépe fokusovat laserový paprsek. Díky tomu lze vyrobit kovové součásti s materiálovými vlastnostmi podobnými tvářeným materiálům [38].

Tuto metodu aplikoval Kuncce a kol. [35], v sérii snah připravit HEAs ($TiZrNbMoV$, $ZrTiVCrFeNi$, $LaNiFeVMn$) pro skladování vodíku, ve které je klíčová vysoká rychlost chlazení během tuhnutí, která by měla zabránit fázové segregaci ve slitině. Schéma a princip zařízení je uvedeno na obrázku dole (Obr. 10). Slitiny s téměř homogenní strukturou lze získat použitím vysokého výkonu laseru, vhodnou kvalitou prášku a optimálními parametry tisku. Jak uvádí Montero a kol. [39], vzorky HEA se složením ($Ti_{0,325}V_{0,275}Zr_{0,125}Nb_{0,275}$) mohou vykazovat rychlejší absorpční kinetiku a nižší desorpční teploty (220 a 260 °C). Proto se tato metoda ukazuje jako slibná pro přípravu HEAs pro skladování vodíku.



Obr. 10 - Ukázka přípravy HEAs pomocí metody LENS [38]

4 Materiály vhodné pro skladování vodíku na bázi kovových hydridů

Jak již bylo zmíněno v kapitole 1, absorpce vodíku v kovových hydridech nabízí vysokou objemovou hustotu energie a zvýšenou bezpečnost. Díky chemické vazbě vodíku ve struktuře materiálu při nízkých tlacích je tato technologie atraktivní pro perspektivní využití v oblasti skladování vodíku. Možnosti, které tato technologie nabízí, mají potenciál zlepšit energetickou účinnost a udržitelnost vodíkových palivových systémů, což může přispět k jejich rozšíření v průmyslu a dopravě.

4.1 Kovové hydridy

Mezi nejslibnější slitiny na bázi kovových hydridů, které jsou předmětem intenzivního výzkumu a vývoji, patří: MgH_2 , $TiFe$, $TiMn_2$, $LaNi_5$, $NaAlH_4$ a $LiBH_4$. Tyto materiály budou v této kapitole podrobněji rozebrány.

Při porovnávání jednotlivých hydridů se největší pozornost věnuje jejich skladovací kapacitě, která se obvykle vyjadřuje v atomovém nebo hmotnostním poměru. U kovových hydridů lze poměr hmotnostní kapacity vypočítat jako podíl maximální hmotnosti absorbovaného vodíku k hmotnosti hydridového materiálu. Objemová hustota energie se obvykle udává jako [22]:

$$V_{ed} = \frac{m_{H_2} \cdot LHV}{V_{MH}} [kWh/dm^3] \quad (13)$$

kde m_{H_2} je maximální absorbovaná hmotnost vodíku, LHV je nižší výhřevnost vodíku (přibližně $120 MJ/kg$) a V_{MH} je objem hydridů [22]. Obecně se hmotnostní kapacita kovových hydridových materiálů ze skupiny intersticiálních hydridů pohybují v rozmezí od 1 do 2 hm. % [40]. Významně vyšší gravimetrické kapacity lze dosáhnout s komplexními hydridy. $LiBH_4$ je znám jako hydrid s nejvyšší teoretickou kapacitou 18,5 hm. % [12]. Skladovací kapacity a objemové hustoty energie některých kovových hydridů, plynného a kapalného vodíku, jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 1). Prezentované hodnoty gravimetrické kapacity a objemové hustoty jsou pro stlačený plyn/kapalný H_2 a kovové hydridy (bez uvažování objemu a hmotnosti nádrže). Pro celý systém (nádrž s obsahem nosiče vodíku) se očekává nárůst hmotnosti přibližně o 50 % a objemu o 100 % [22].

Tab. 1 - Skladovací kapacity a objemové hustoty energie různých technologií pro skladování vodíku [15], [41], [42], [43]

Způsob skladování H_2	Kapacita [hm. %]	Objemová hustota [kWh/dm^3]	Provozní tlak [MPa]	Provozní teplota [K]
Stlačený plyn (30 MPa)	100	0,8	35	okolní
Stlačený plyn (70 MPa)	100	1,3	70	okolní
Kapalný H_2	100	2,2	1 až 10	20
Kovové hydridy				
MgH_2	7,60	3,67	- ^a	593
$TiFe$	1,86	4,03	4,1	265
$TiMn_2$	1,86	4,09	8,4	252
$LaNi_5$	1,49	4,12	1,8	285
$LiBH_4$	18,50	4,08	- ^a	573
$NaAlH_4$	7,50	3,20	- ^a	473

a – rovnovážný tlak těchto hydridů při teplotě 25 °C je hluboko pod praktickým použitím (vakuum)

Většina intersticiálních hydridů může sloužit jako skladovací jednotka za okolních podmínek nebo jim blízkým. V závislosti na aplikaci se tato rozmezí pohybují mezi 0– 100 °C a 0,1– 4 MPa [17]. Tento rozsah provozních podmínek je jednou z největších výhod oproti skladování plynného (20– 100 MPa) a kapalného (20 K) vodíku. I když elementární (např. MgH_2) a komplexní hydridy fungují při podobně nízkých tlacích, vyžadují však výrazně vyšší teploty pro desorpci vodíku v rozmezí 100– 400 °C , v závislosti na jejich složení. To je způsobeno jejich velmi stabilní strukturou a tedy nutnosti překonat vyšší energetickou bariéru [41], [42].

Kovové hydridy mají oproti stlačenému plynnému a kapalnému vodíku nevýhodu v podobě pomalé kinetiky. U intersticiálních hydridů není kinetika obvykle omezena samotnou reakcí, ale spíše přenosem tepla nebo kontaminací. Výzkumy se zaměřují na zlepšení vlastností těchto materiálů pomocí legování a použití katalyzátorů, zvýšení tepelné vodivosti a optimalizaci vnitřní struktury materiálů. Kontaminace jako O_2 , H_2O , CO , CO_2 a další mohou negativně ovlivnit kinetiku a skladovací kapacitu. Dlouhodobá reverzibilní stabilita materiálu popisuje schopnost udržet kapacitu po opakované absorpci a desorpci, přičemž dochází k mechanické a chemické degradaci. I když je riziko exploze nižší než při skladování plynného vodíku, kovové hydridy mohou při kontaktu s kyslíkem hořet, což je bezpečnostní riziko, stejně jako toxicita a možnost vdechnutí prášku při manipulaci při výrobě [44].

4.1.1 Shrnutí vybraných kovových hydridů

V této kapitole blíže rozeberu výrobu, aktivaci a možné zlepšení vlastností vybraných kovových hydridů. Techniky vylepšení jsou následující [15], [45], [46]:

- Dopování – přidávání katalyzátorů
- Legování nebo substituce různými prvky
- Snížení velikosti částic/zrn (např. kulové mletí)
- Velká plastická deformace
- Žihání

MgH₂

Existuje několik známých metod výroby MgH_2 , jako je kuličkové mletí, technologie naprašování tenkých vrstev, reakce hydridu s vodíkovou plazmou, chemická depozice vodíkovými parami, intenzivní plastická deformace, chemická redukce nebo elektrochemická depozice. Další možnosti zahrnovali homogenní katalýzu, která vyžadovala další aktivaci materiálu mletím v kontrolované atmosféře. Jednodušší metodou je interakce vodíku s hořčíkem při zvýšených teplotách (> 400 °C) a tlacích. Jednou z nevýhod Mg je rychlá oxidace povrchu při interakci se vzduchem, což značně zpomaluje rychlost „navodíkování“. Proces aktivace zahrnuje cykly ochlazování a ohřívání (až do 400– 450 °C) v atmosféře vodíku. Alternativně může být použita mechanická aktivace, jako je kuličkové mletí v atmosféře vodíku. Po aktivaci je nutné z MgH_2 manipulovat v inertní nebo vodíkové atmosféře, aby se zabránilo opětovné oxidaci povrchu [47], [48].

Hlavní nevýhody MgH_2 jsou pomalá kinetika absorpce a desorpce kvůli pomalé difuzi vodíkových atomů skrze rostoucí vrstvu MgH_2 a vysoké teploty reakce. Kuličkové mletí se dlouhodobě používá ke zlepšení kinetiky tím, že zvyšuje povrchovou plochu materiálu. Zvýšení aktivního povrchu značně zlepšuje sorpční kinetiku, ale vyžaduje dodání další energii, což činí velkoplošnou výrobu nákladnou. Snížení energetické bariéry a entalpie reakce jsou další způsoby, jak zlepšit vlastnosti pro skladování vodíku. Wang a kol. [49] klasifikovali technologie zlepšení Mg/MgH_2 do čtyř skupin: legování, nanostrukturování, nanoconfinement (nanouvěznění částic H_2) a dopování. Legování MgH_2 přechodnými kovy je jednou z nejjednodušších metod pro zlepšení kinetiky. Použití katalyzátorů může snížit teplotu adsorpce až o $100\text{ }^\circ\text{C}$ a energetickou bariéru snížit na polovinu, za cenu snížení skladovací kapacity [48], [50].

Další možný způsob pro zlepšení sorpční kinetiky je zmenšování částic MgH_2 do nano rozměrů. Tento proces zvyšuje množství vodíkových atomů na hranicích zrn, což vede k rychlejší difuzi. Toto lze dosáhnout metodami, jako je kuličkové mletí, chemická depozice z plynné fáze nebo mletí za pomoci plazmy. Nanoconfinement je metoda k potlačení růstu zrn a zachování nanostruktury pro uvěznění částic H_2 . Přidání dalších kovových hydridů může také zlepšit kinetiku a zvýšit skladovací kapacitu. Výzkumy ukazují, že přidání hydridů, jako jsou $LiAlH_4$ a $NaAlH_4$, může zlepšit kinetiku a cyklické chování MgH_2 . Přestože tyto metody ukazují slibné výsledky, další výzkum na atomové a molekulární úrovni je potřebný k lepšímu porozumění interakcí mezi MgH_2 a dopovanými prvky, jakož i dalšímu vývoji účinných dopantů a stabilizátorů nanostrukturovaného MgH_2 [48], [49], [50].

TiFe

Hydridy $TiFe$ jsou vyráběné z vysoce čistých surovin pomocí tavení v inertní atmosféře. Tyto metody jsou drahé a energeticky náročné, což je činí méně vhodnými pro velkovýrobu. Ekonomickou alternativou je elektrochemická redukce titanové rudy v lázni roztavené soli ($CaCl_2$), avšak tento proces je pomalý a dosud není dostatečně rozvinutý. Zkoumaly se také metody jako spalovací syntéza a plynová atomizace, přičemž některé varianty jsou časově efektivní, ale stále nákladné kvůli potřebě vysoce čistého titanu [51], [52].

Slitiny $TiFe$ vyžadují aktivaci, která obvykle zahrnuje cyklování mezi vysokými ($400 - 450^\circ\text{C}$) a pokojovými teplotami za vysokého tlaku vodíku ($6,5\text{ MPa}$). Zefektivnění aktivace bylo dosaženo pomocí mechanických procesů, jako je kuličkové mletí, intenzivní plastické deformace, vysokotlaké torze nebo přidáním přechodných kovů (Zr, Pd, Ni, Mn). Mechanické zpracování snížilo teplotu potřebnou k cyklování při aktivaci [51], [52], [53].

Expozice na vzduchu (kyslíku) vytváří na povrchu TiO_2 , což brání difuzi vodíku a snižuje kapacitu skladování. Mechanické ošetření (kuličkové mletí nebo válcování za studena) však může po expozici na vzduchu částečně obnovit kapacitu [54]. Částečná substituce Ti, Fe nebo obojích jinými prvky může zlepšit vlastnosti aktivace, reverzibility a snižovat hodnotu tlakové prodlevy u PCT křivky. Takovými substitučními prvky jsou Mn, Co a V . Výpočetní metody, jako je teorie funkcionálu hustoty (DFT), předpovídají hodnotu tlakové prodlevy pro PCT křivky vodíku pro různé kombinace substitucí prvků [55], [56]. Kombinace těchto technik a pečlivý výběr prvků pro substituci mohou významně zlepšit vlastnosti a praktičnost systémů kovových hydridů na bázi $TiFe$ pro skladování vodíku.

TiMn₂

Podobně jako *TiFe*, slitiny *TiMn₂* jsou nejčastěji připravovány obloukovým nebo indukčním tavením v argonové atmosféře. Tento proces se často opakuje třikrát až čtyřikrát, pro dosažení homogenity. K tavení se obvykle používají komerčně dostupné *Ti* a *Mn* s čistotou > 99,9 %. Ingoty se následně žíhají v argonové atmosféře při teplotách kolem 1000 °C po dobu 24–72 hodin. Binární slitiny *Ti – Mn* tvoří nestochiometrické Lavesovy fáze, což znamená, že atomový poměr mezi *Ti* a *Mn* může kolísat (*TiMn_x*, kde $x = 0,75–2$) [57]. Gamo a kol. [58] zjistili, že složení *TiMn_{1.5}* má nejprůběžnější skladovací vlastnosti díky jasné hodnotě tlakové prodlevy u PCT křivek. Tlaková prodleva byla konstantnější pro vzorky žíhané před „vodíkováním“ díky lepší homogenitě.

Slitiny na bázi *TiMn* mají sice dobré vlastnosti, jako je snadná aktivace, dobrá kinetika a nízké náklady, ale mají také nevýhody, jako je vysoká hodnota tlakové prodlevy u PCT křivky a vysoká hystereze mezi absorpcí a desorpcí vodíku. Hlavní metodou pro zlepšení těchto vlastností je částečná substituce *Ti* a/nebo *Mn* jinými prvky, jako je *Zr*, *Cr*, *Fe*, *V*, *Ni*, *Co*, *Cu*, *Al* a další. Například komerčně dostupná slitina Hydralloy C5 obsahuje částečné substituce několika prvků.

Výzkumy ukázaly, že zvýšení obsahu *Zr* snižuje tlakovou prodlevu u PCT křivky a zvyšuje kapacitu během absorpce, i když vyšší obsah *Zr* snižuje desorpci vodíku kvůli příliš stabilní vazbě. Substituce různými prvky má různé účinky na skladovací vlastnosti. Například substituce *Ni* zvýšila hodnoty tlakové prodlevy, zatímco substituce *Co* neměla žádný vliv. Substituce *V* měla nejvyšší pozitivní dopad se snížením hodnoty tlakové prodlevy a mírným zvýšením skladovací kapacity, zatímco příliš vysoký obsah *V* vedl k hodnotám tlakové prodlevy se strmějším růstem [59], [60], [61], [62].

Ačkoli slitiny na bázi *TiMn* mají již relativně dobrou kinetiku, může být dále výrazně zlepšena substitucí prvků. Suda a kol. [63] zaznamenali 20 – 30 násobné zvýšení rychlosti reakce pro *Ti_{0,8}Zr_{0,2}Mn_{1,2}Cr_{0,8}* ve srovnání s *TiMn_{1,5}*. Aby byly dosaženy nejlepší možné výsledky, musí být nalezena optimální kompozice substituovaných prvků.

LaNi₅

LaNi₅ se typicky vyrábí různými způsoby obloukového tavení ve vakuu nebo argonové atmosféře. Indukční tavení nabízí přesnější kontrolu složení, ale je dražší než tavení obloukem. Jelikož je kovové *La* v práškové formě vysoce citlivé na styk so vzduchem a vlhkostí, obvykle se vyrábí ve formě kompaktních ingotů, což činí tavení elektronovým paprskem méně vhodné kvůli obtížnému nalezení vhodných elektrod. Alternativní výrobní metodou je úprava směsi oxidu a kovu pomocí *CaH₂*. Směs prášku *Ni*, *La₂O₃* a *CaH₂* se zahřeje na 1000–1200 °C po dobu 10 hodin, čímž dojde k redukční reakci na pevný *LaNi₅* a *CaO* (a plynný *H₂*). *CaO* lze následně oddělit vodou a *HCl* [64].

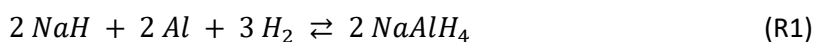
Aktivace *LaNi₅* vyžaduje ab-/desorpční cyklování při relativně nízkých teplotách (< 100 °C) a tlacích (< 10 MPa). Na rozdíl od *TiFe* a *TiMn₂* je aktivace rychlejší a jednodušší. [65], [66], Konik a kol. [67] zaznamenali pokles skladovací kapacity *LaNi₅* po 1–3 minutách kuličkového frézování ve srovnání s odlitým vzorkem. Podobná pozorování provedl Fujii a kol. [68], kde po delším mechanickém mletí (60–600 minut) v argonové atmosféře byla reverzibilní skladovací kapacita poloviční. Autoři došli k závěru, že na úrovni nanometrů se v oblasti hranic zrn tvoří příliš stabilní hydrid kvůli vysoké afinitě lanthanu k *H₂*. Liang a kol. [69] našli metodu pro úplné obnovení skladovací kapacity mletého *LaNi₅* a to žíháním při 500–550 °C po dobu 1–3 hodin. Nicméně, hodnota tlakové prodlevy byla

pozorována při vyšších tlacích (přibližně 0,4 – 0,5 MPa) ve srovnání s tlakem před mletím (přibližně 0,2–0,3 MPa).

Díky dobré odolnosti vůči kontaminaci je styk se vzduchem (kyslíkem) méně problematický ve srovnání s většinou ostatních intermetalických hydridů, což usnadňuje manipulaci s materiálem. Dále byla pozorována samoregenerační schopnost aktivního povrchu, která je připisována produkci čistého Ni při každém cyklu absorpce/desorpce [70]. Přesto je nutná opatrnost při manipulaci s materiálem, jelikož je hořlavý a představuje zdravotní riziko (je to karcinogen). Ačkoli $LaNi_5$ již vykazuje snadnou aktivaci, dobrou kinetiku a odolnost vůči kontaminaci, další vylepšení jsou možná (např. snížení hodnoty tlakové prodlevy, zlepšení reverzibility) prostřednictvím částečné substituce. Ni je nejčastěji nahrazován malým množstvím Al, Co a Mn [71],[72]). Substituce Al má významný vliv na snížení hodnoty tlakové prodlevy, přičemž Berger [73] uvádí výrazný pokles při vysokém obsahu Al ($LaNi_{3,5}Al_{1,5}$). Substituce Mn také přispívá ke snížení hodnoty tlakové prodlevy při zachování skladovací kapacity, zatímco Co zlepšuje stabilitu reverzibility [71]. La je obvykle částečně nahrazováno Ce, Pr nebo Nd, nebo zcela nahrazeno kovem vzácných zemin. Substituce Ce, Pr i Nd vede ke snížení objemu buňky, což vede ke zvýšení hodnoty tlakové prodlevy. Avšak zejména v případě Ce bylo pozorováno zlepšení reverzibility [74].

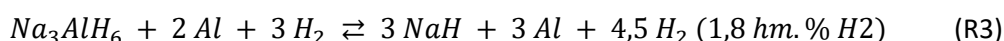
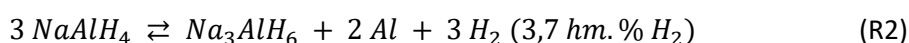
NaAlH₄

Jednou z běžných metod výroby $NaAlH_4$ je kuličkové mletí prášků NaH a Al a následné vystavení H_2 při tlaku 9 MPa a teplotě 130 °C po dobu 1 hodiny. Touto metodou lze dosáhnout vysoké čistoty materiálu za nízké náklady. Další možností je kombinovat oba kroky do jedné syntézy pomocí reaktivního vysokorychlostního kuličkového mletí [75]. Reakce probíhá následovně [76]:



Guerrero-Ortiz et al. [77] úspěšně demonstrovali výrobu $NaAlH_4$ z recyklovaných Al-plechovek. Recyklovaný Al byl mletí s NaH, katalyzátorem (TiF_3) a uhlíkovými nanotrubičkami (mlecí činidlo). Výsledný $NaAlH_4$ vykazoval reverzibilní skladovací kapacitu 3,7 hm. % při 150 °C a tlaku 10 MPa H_2 , což je srovnatelné s kapacitami $NaAlH_4$ vyrobeného z vysoce čistých výchozích materiálů. Teoretická reverzibilní gravimetrická kapacita $NaAlH_4$ je 5,5 hm. %, v praxi však bylo dosaženo pouze 5 hm. %.

Desorpce vodíku probíhá ve dvou krocích, přičemž první reakce nastává při 30 °C a druhá při 100 °C, obě při tlaku 0,1 MPa (v praxi se používají vyšší provozní teploty (> 150 °C) a tlaky (6 – 15 MPa) pro rychlejší kinetiku) [78], [79].



Další rozklad NaH ve třetím kroku desorpce vyžaduje teploty přes 450 °C, což činí tuto reakci nevhodnou pro většinu praktických aplikací [79]. Při manipulaci s materiálem je třeba se vyhnout kontaktu s vodou, protože se uvolňují hořlavé plyny, které mohou samovolně vzplanout. Materiál je také toxický a může způsobovat vážné popáleniny [80].

Hlavní nevýhody $NaAlH_4$ jsou pomalá kinetika a špatná reverzibilita [81], [82]. Bez dopantů vyžaduje $NaAlH_4$ vysoké teploty (200–400 °C) a tlaky (10–40 MPa) pro rehydrogenaci [79], [81]. Pro dosažení reverzibilního provozu za praktických podmínek se používají dopanty, které působí jako katalyzátory. Dopanty se obvykle mísí s $NaAlH_4$ v inertní atmosféře a následně se mele [82].

Bogdanovic et al. [78] demonstrovali reverzibilní provoz při významně mírnějších podmínkách pomocí *Ti*-katalyzátoru ($TiCl_3$). Po dalších výzkumech systému s dopantem *Ti* byla dosažena reverzibilní provozní teplota lehce nad 100 °C a tlak 10 MPa [81]. Po úspěšném použití $TiCl_3$ Bogdanovic et al. zkoumali trichloridy dalších přechodových kovů, přičemž jako slibný se ukázal pouze *Sc*. $ScCl_3$ -přidán do $NaAlH_4$ měl vyšší absorpční rychlost a vyšší skladovací kapacitu než po přidání $TiCl_3$. Byla však pozorována paměťová účinnost, kdy po cyklu absorpce při nízkém tlaku byla dosažena nižší skladovací kapacita než před ním. Dopováním *Ce* se zlepšila reverzibilní stabilita, ale skladovací kapacita byla snížena [82]. Další možné dopanty zahrnují oxidy kovů (TiO_2 nanoprášek, Nb_2O_5), halogenidy kovů ($CeCl_3$), uhlíkové materiály (aktivní uhlí, nanotrubičky, grafen) a MOF-přířady [83].

LiBH₄

Schlesinger a Brown patřili k prvním, kteří intenzivně studovali syntézu $LiBH_4$ a dalších borohydridů v 40. a 50. letech 20. století [84]. Objevili několik syntézních cest, z nichž jedna je [13]:

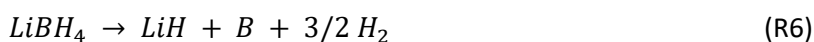


Brown a kol. [85] později objevili praktičtější metodu využívající kationtovou výměnu mezi $LiBr$ (nebo $LiCl$) a komerčním $NaBH_4$ v ethyl etheru (*EE*) nebo tetrahydrofuranu (*THF*) jako rozpouštědlech. 100 % konverze bylo dosaženo s *EE* po 48 hodinách pomocí magnetického míchadla při 25 °C. Použitím *THF* bylo možné dosáhnout 100 % konverze po 8 hodinách na mechanickém míchači při 67 °C. Reakce je následující ($NaBr$ musí být oddělen po dokončení reakce):



$LiBH_4$ lze také vyrobit přímou hydrogenací *Li* (nebo LiH) a *B*, jak ukázal Friedrichs a kol. [86]. Kvůli inertnosti elementárního *B* jsou však potřebné teploty v rozmezí 600–700 °C a tlaky vodíku 7–35 MPa. Pro velkovýrobu je zapotřebí najít levnější metodu [84]. Při manipulaci s materiálem je nutná opatrnost, protože bylo hlášeno vzplanutí po vystavení vlhkosti.

Desorpce vodíku z $LiBH_4$ má čtyři endotermické vrcholy se zvyšující se teplotou. Až do 275 °C se vyskytují dva vrcholy, které přispívají k uvolnění pouze cca 1 hm. % z teoretického maxima 18,5 hm. % vodíku. Největší desorpce s > 9 hm. % nastává během třetího vrcholu v rozmezí 400–680 °C (při atmosférickém tlaku). Poslední vrchol odpovídá rozkladu LiH a nastává při teplotách příliš vysokých pro praktické účely [87]. Celková dehydrogenační reakce bez rozkladu LiH je následující:



Reabsorpce vodíku vyžaduje podobné podmínky jako syntéza popsaná Friedrichsem a kol. [86]. Přísné provozní podmínky spolu s pomalou kinetikou jsou tedy největší nevýhody, které je třeba překonat nebo alespoň výrazně zmírnit.

Existuje několik možností, jak zlepšit tyto vlastnosti, které lze shrnout do tří kategorií: destabilizace $LiBH_4$ prostřednictvím dopantů kovů, použití katalyzátorů anebo snížení velikosti částic do nano-

rozměrů [88]. Huang a kol. [89] zaznamenali pozitivní dopad na desorpci při dopování $LiBH_4$ přechodnými kovy (Fe, Co, Ni, Cu, Ti). Dopanty snižují energii potřebnou k uvolnění vodíku, což umožňuje snazší desorpci vodíku. Další možností destabilizace hydridu a následného snížení teploty desorpce je částečná substituce Li + kationtu (např. $LiZn_2(BH_4)_5$ [90]) nebo $[BH_4]$ – aniontu (např. $LiBH_3F$ [89], [91]).

Ming a kol. [92] zkoumali účinky katalyzátorů halogenidů kovů ($TiCl_3, TiF_3, ZnF_2, atd.$) na stabilitu a reverzibilitu $LiBH_4$. Uvedené halogenidy výrazně snížily teplotu desorpce z $300\text{ }^\circ C$ na méně než $100\text{ }^\circ C$, čímž uvolnily 6–9 hm. % H_2 . Při následné reabsorpci však bylo možné absorbovat pouze 3–6 hm. % při $500\text{ }^\circ C$ a 7 MPa , což ukazuje, že reverzibilita stále zůstává problémem. Snížení velikosti částic na nano-rozměry zlepšilo kinetiku díky zvětšení povrchové plochy. Toho lze dosáhnout buď fyzikálním napařováním plynné fáze (PVD), nebo nanouvězněním (nanoconfinement) částic $LiBH_4$ v nanopórovitých „scaffoldech“. [84].

4.1.2 Vysokoentropické slitiny

Vysokoentropické slitiny jsou perspektivní materiály kterým se věnuje velká pozornost, díky své schopnosti skladovat dostatečně velké množství vodíku (2 a více hm. %). Výzkumy se zaměřují na optimalizaci složení těchto slitin tak, aby se zlepšily jejich skladovací kapacity a kinetické vlastnosti.

Vzhledem k tomu, že HEA jsou vyrobeny převážně z přechodných kovů s vysokou molekulovou hmotností, z nichž některé nereagují s vodíkem, je jejich kapacita skladování vodíku omezená. I v případě, když byly do HEA přidány lehké prvky, jako je Mg [29], [93], [94], Al [95] nebo Sc [2], [96], pokusy o výrazné zvýšení kapacity skladování vodíku nebyly úspěšné kvůli složitým interakcím mezi legujícími prvky. Hlavním cílem je zvýšit skladovací kapacitu HEA úpravou jejich chemického složení, tak aby byly tyto materiály schopné sorpce vodíku při normálních teplotách.

U HEA obsahujících přechodné kovy nebyly popsány slitiny schopné uchovávat více než dva atomy vodíku na atom kovu, s výjimkou práce Sahlberga a kol. [97] kde byl naměřen poměr pro sloučeniny, $H/M(\text{vodík/kov}) = 2,5$ po absorpci, při teplotě $299\text{ }^\circ C$ a tlaku $5,3\text{ MPa}$. Tato vysoká akumulační kapacita je způsobena velkou deformací mřížky, která je příznivá pro absorpci vodíku. Jiné studie však nebyly schopny reprodukovat tak vysoký poměr H/M ve stejné slitině.

Zlotea a kol. [98] zjistili, že při hydrogenaci $TiZrHfTaNb$ za nízkého tlaku dochází k dvoufázové přeměně z BCC na BCT a následně na FCC . Zjistili, že atomy vodíku nejprve obsadily oktaedrická místa ve struktuře BCT a tetraedrická místa ve struktuře FCC . Další studie ukázaly, že poměr obsazení vodíku v tetraedrických a oktaedrických místech se mění s teplotou [99].

Ek a kol. [100] studovali sorpční vlastnosti vodíku 21 HEA se složením $TiVZrNbHf$. Zjistili, že 15 z těchto slitin vykazuje přítomnost FCC nebo BCT kovových hydridů s maximálními poměry H/M blízkými 2. Velké množství Zr a Hf napomáhá tvorbě BCT kovových hydridů před FCC . Potvrdili, že kontrola parametrů VEC a χ_p má zásadní význam pro návrh HEA pro skladování vodíku.

Strozi a kol. [29] porovnávali absorpci vodíku, strukturu hydridů, střední entalpii roztoku vodíku a střední entalpii tvorby hydridu pro vybrané HEAs. Zjistili, že systémy se zápornou entalpií vzniku hydridů vykazují vysokou kapacitu pro ukládání vodíku. Slitina $MgVAlCrNi$ nebyla perspektivní, protože většina hodnot entalpie byla kladná.

Většina studií HEA pro skladování vodíku se zaměřila na slitiny na bázi přechodných kovů s těžkými prvky. Lehké HEA obsahující lehké prvky, jako jsou *Al, Mg, Li, Ti a Si*, jsou slibné díky vyššímu poměru H/M a nižší molární hmotnosti, což zvyšuje hmotnostní kapacitu. Witman a kol. [31] zkrátily dobu a náklady na modelování HEA pomocí modelu Strojového učení a potvrdili, že cílená syntéza nových hydridů může vést k výrazné destabilizaci (70× zvýšení rovnovážného tlaku, pokles desorpční entalpie o 20 kJ/mol H_2) a zvýšení kapacity pro ukládání vodíku.

Kao a spol. [101] syntetizovali *CoFeMnTiVZr* HEAs a zjistili, že kapacitu skladování vodíku lze optimalizovat úpravou obsahu *Ti, V a Zr*, přičemž přidání těchto prvků vede k expanzi krystalové mřížky a zvětšuje intersticiální prostor.

5. Praktická část

V praktické části jsem navázal na závěry diplomové práce Ing. Františka Kalianka. V své práci uvedl, že při tisku prvotních vzorků do nich bylo vnášeno velké množství tepla. Postupnou optimalizací, kde se snižoval příkon, zrychloval posuv a prodlužovala se časová prodleva mezi tiskem jednotlivých vrstev se dosáhlo lepší tvarové stability a zjemnění mikrostruktury u dalších vzorků. Pro tisk byla použita podložka z nerezové oceli 316L a docházelo k difuzi Fe do tištěných vzorků. Ve struktuře byla viditelná segregace prvků Ti a Cr na hranicích zrn. Při chemické analýze pozorovali snížení obsahu Cr . U dodaného vzorku z jím navržené slitiny ve formě přetaveného drátu, byla odměřena tvrdost $570 \pm 10,5 HV1$ zjištěn redukovaný modul pružnosti $E_r = 143,47 \pm 3,76 GPa$.

Na základě těchto výsledků jsem pokračoval v další optimalizaci parametrů tisku malých vzorků ze slitinového prášku $TiNbCr$ o navrženém ekvatomárním složení, dodaného firmou Advanced Metal Powders, s.r.o.

V první řadě jsem se zaměřil na tepelné a termodynamické vlastnosti prvků Ti, Nb, Cr pro případné pochopení dříve zjištěného jevu, kdy docházelo k velkému úbytku Cr .

Dále jsem postupně navrhoval parametry pro tisk šesti vzorků (č. 11-16) a na základě těchto experimentů jsem vybral nejvhodnější parametry pro tisk velkého vzorku určeného pro navodíkování (vzorek č. 17). Při optimalizaci parametrů byl postupně snižován výkon laseru. Kvůli nedostatečnému natavení a propojení jednotlivých vrstev byla postupně snižována rychlost posuvu a průtok prášku tryskou. Časová prodleva mezi jednotlivými vrstvami zůstala stejná, s výjimkou vzorku č. 12, u kterého byla zvýšena. Výška vrstvy a mezera mezi jednotlivými vrstvami zůstala konstantní. Pro zamezení difúze Fe z ocelové podložky (316L) byla použita podložka z materiálu Titan Grade 5 (Ti6Al4V).

Na první sadě vzorků (č.11 až 13) byla provedena strukturní analýza pomocí světelného mikroskopu. Dále byla provedena RTG kvantitativní analýza fázového složení na původně vytištěných vzorcích č. 9, 10, stejně jako na nově vytištěném vzorku č. 13. Na základě výsledků těchto analýz byla provedena další optimalizace tisku, po které byly vytištěny vzorky č. 14-16. Tyto vzorky byly následně podrobeny strukturní analýze na světelném mikroskopu. Na vzorku č. 15, který vypadal nejlépe, byla provedena i strukturní a chemická analýza na elektronovém mikroskopu.

V posledním kroku byly navrženy parametry pro tisk velkého vzorku, určeného pro navodíkování.

Na vzorcích č. 7 a 15 bylo dodatečně provedeno měření mikrotvrdomosti a nanotvrdomosti. Z nanotvrdomosti byla určena i hodnota redukovaného modulu pružnosti vzorcích č. 7 a 15. Tyto hodnoty jsem porovnal s výsledky měření Ing. Františka Kalianka, které provedl na vzorku „polotovar“ v podélném směru.

5.1 Ověření vhodnosti slitiny pro skladování vodíku

Na základě vztahů (8-12) z kapitoly 2.2 jsem vytvořil soubor Microsoftu Excel, který umožňuje výpočet vlastností libovolných slitin podle Hume-Rotheryho pravidel. Výstupem tohoto nástroje jsou hodnoty podobnosti velikosti atomových poloměrů (δ), Paulingovy elektronegativity (δ_x), koncentrace valenčních elektronů (VEC), entalpii prvků slitiny (ΔH_{mix}) a parametr omega (Ω).

Vstupními hodnotami pro tyto výpočty jsou vlastnosti jednotlivých chemických prvků, které se nacházejí na listu s názvem „vlastnosti prvků“. List s názvem „Výpočet“, obsahuje rovnice pro výpočet uvedených vlastností. Pro výpočet konkrétní slitiny je potřeba zadat chemické značky jednotlivých prvků, jejich příslušné atomové koncentrace, vytvořit všechny možné dvojkombinace prvků slitiny, pro které je nutné vyhledat hodnoty směšovací entalpie na listu „směšovací entalpie“ a zadat jejich koncentrace. Poté je třeba upravit počet rovnic v každém sloupci, kde je uvedeno „uprav počet rovnic!“.

Výsledky se zobrazují v tabulce s názvem „Vlastnosti slitiny“. Na dalších listech můžeme najít výběr již zkoumaných MEA a HEA a jejich vlastností. Tento Excel soubor je přiložen jako příloha č. 1 pod názvem „Vypocet_termodynamickych_vlastnosti“ a slouží jako praktický nástroj pro rychlé a efektivní hodnocení a porovnání vlastností různých slitin.

Pro ověření, zda slitina $TiNbCr$ bude vhodná ke skladování vodíku, byla použita výše uvedená empirická metoda. Tato metoda se používá k nalezení příznivých vlastností slitin, zejména s ohledem na termodynamické parametry: směšovací entalpie prvků slitiny (ΔH_{mix}) a parametr omega (Ω). Na navrženou středněentropickou slitinu $TiNbCr$ je také možné aplikovat Hume-Rotheryho pravidla.

Na základě vypočtených parametrů můžeme odvodit následující teoretické vlastnosti, které určují vhodnost slitiny pro skladování vodíku [15], [102]:

- vypočtená hodnota **podobnosti velikosti atomových poloměru** (δ), by neměla přesáhnout **14 %**,
- s rostoucím rozdílem **Paulingovy elektronegativity** (δ_x) daných prvků klesá rozpustnost a roste tendence k tvorbě intermetalických fází,
- s vyššími hodnotami parametru **koncentrace valenčních elektronů** (VEC) dochází k destabilizaci vzniklých hydridů, která vede ke snížení úložné kapacity:
 - při hodnotách $VEC < 6,87$ je předpokládán vznik BCC mřížky a tvorba hydridů s FCC mřížkou,
 - s hodnotami parametru $VEC > 8$ je předpokládán vznik FCC mřížky,
 - zároveň hodnota parametru $VEC > 5$ vede ke snižování úložné kapacity vodíku ve slitině.
- když **parametr Ω** dosahuje hodnot $\Omega < 1$, tendence stabilizovat intermetalické fáze anebo vytvářet jiné stabilní fáze.
- když **parametr Ω** dosahuje hodnot $\Omega > 1$, tendence tvořit tuhý roztok.
- když **parametr Ω** dosahuje hodnot $\Omega > 1,1$ a zároveň hodnota **podobnosti velikosti atomů** $\delta < 6,6 \%$ slitina má tendenci tvořit jednofázový tuhý roztok.
- pro dokonalou rozpustnost dle těchto pravidel je vhodné použití prvků se stejnou **krystalovou mřížkou**

Vstupní hodnoty pro výpočet parametrů podle Hume-Rotheryho pravidel pro slitinu TiNbCr jsou uvedené v následující tabulce (Tab. 2).

Tab. 2 - vstupné hodnoty pro výpočet dle Hume-Rotheryho pravidel

	Ti	Nb	Cr
Atomový poloměr [pm]	146,15	142,9	124,91
Paulingova elektronegativita [-]	1,54	1,6	1,66
Počet valenčních elektronů (VEC) [-]	4	5	6
Teplota tání [K]	1941	2750	2180
	TiNb	TiCr	NbCr
Směšovací entalpie [kJ]	2	-7	-7

Jednotlivé prvky ve slitině jsou v ekvatomárním poměru a vypočtené hodnoty parametrů jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 3):

Tab. 3 - Vypočtené vlastnosti slitiny TiNbCr dle Hume-Rotheryho pravidel

δ [%]	δ_x [%]	VEC [-]	ΔS_{mix} [J/K]	ΔH_{mix} [J/mol]	Ω [-]
6,774	3,065	4,995	9,134	-5322,672	3,926

Dle vypočtených hodnot rozdílu velikosti atomových poloměrů δ a parametru Ω má tato slitina tendenci tvořit jednofázový tuhý roztoky a malý rozdíl elektronegativit δ_x jednotlivých prvků vede k dobré rozpustnosti. Nejvhodnějším uspořádáním mřížky slitin pro skladování vodíku je uváděna BCC mřížka.

Pro dosažení dokonalé rozpustnosti je ideální použití prvků se stejnou krystalovou mřížkou. Chrom (*Cr*) i niob (*Nb*) mají BCC mřížku. Titan (*Ti*) se vyskytuje ve dvou formách mřížek: hexagonální těsně uspořádané (HCP), též známé jako α – fáze a BCC, známe jako β – fáze. V HCP mřížce krystalizuje do teploty 882 ± 2 °C, nad touto teplotou krystalizuje ve formě BCC. Prvky jako *N*, *O* a *Al* mají tendenci stabilizovat *Ti* ve formě HCP, zatímco prvky *H*, *V*, *Cr*, *Nb* a *Mo* mají tendenci stabilizovat *Ti* ve formě BCC. Na základě těchto tvrzení a vypočtené hodnotě VEC, by všechny prvky v naše slitině měly krystalizovat ve formě BCC mřížky.

Z vypočtených hodnot pomocí Hume-Rotheryho pravidel, námi navrhnutá slitina TiNbCr se jeví jako materiál vhodný pro skladování vodíku. Dalším krokem bude tisk vzorků na tiskárně DED a pozorování vzniklých struktur pomocí světelné a elektronové mikroskopie.

Tepelné a termodynamické vlastnosti prvků Ti,Nb,Cr

Na studium těchto vlastností jsem zaměřil zejména kvůli závěrům diplomové práce Ing. Františka Kalianka. V této práci uvádí, že *Cr* se ze slitiny odpařuje kvůli relativně nízké teplotě varu, která je zároveň i velmi blízká teplotě tavení *Nb* (Tab. 2). A dále výsledky chemické analýzy (EDSX) ukázaly, že chemické složení neodpovídá teoretickému ekvatomárnímu poměru. Výsledky z chemické analýzy vůči teoretickým hodnotám slitiny v ekvatomárním poměru jsou v tabulce (Tab. 14) v kapitole 5.2.2.

Tab. 4 - Fyzikální vlastnosti jednotlivých prvků slitiny

	Ti	Nb	Cr
Tepelná vodivost [$Wm^{-1}K^{-1}$]	21,9	53,7	93,9
Teplota tání [K]	1941	2750	2180
Teplota varu [K]	3560	5017	2944
Skupenské teplo tání [kJ/mol]	14,15	30,00	339,50
Skupenské teplo varu [kJ/mol]	425	690	21
Měrná tepelná kapacita [$Jkg^{-1}K^{-1}$]	523	24,6	449
Relativní atomová hmotnost	47,87	92,91	52,00

Z analýzy fyzikálních vlastností jednotlivých prvků v uvedené tabulce je patrné (Tab. 4), že dostatečné teplo pro odpaření se dosáhne nejprve u *Cr* díky jeho nejvyšší tepelné vodivosti a nejnižší teplotě varu. Tento fakt nás vede k úvaze, že teplota varu a tepelná vodivost mohou v našem případě hrát klíčovou roli. Optimální výkon laseru DED tiskárny by měl být nastaven tak, aby umožnil rychlou absorpci energie prvky slitiny a minimalizoval tepelný přenos k chromu, jehož tepelná vodivost by mohla brzdit proces. To by mohlo být dosaženo rychlým lokálním ohřevem a následným rychlým ochlazením, čímž bychom také dosáhli jemnější dendritické struktury a zamezili vzniku segregace při tuhnutí slitiny. Toto tvrzení je podpořeno i studií M. Polanskiho a kol. [101], která zdůrazňuje použití laseru s vyšším výkonem při tisku.

Dalším důležitým aspektem, který jsem prozkoumal je, že směšovací entalpie (ΔH_{mix}) v našem kontextu též hraje důležitou roli. Podle výzkumu provedeného Schwendnerem a kol. [102], má směšovací entalpie významný vliv na výrobu slitin pomocí aditivní technologie metodou DED. Prvky s negativní směšovací entalpií dodávají do roztaveného roztoku při tisku dodatečné teplo, nazýváne exotermické teplo míchání. Tím se dosahuje homogennější struktury a vyšší rychlosti ochlazení díky většímu teplotnímu gradientu. Naopak prvky s pozitivní směšovací entalpií mají opačný efekt (endotermická reakce). Hodnoty směšovacích entalpií jsou uvedeny v tabulce 2.

Z analýzy směšovacích entalpií uvedených v tabulce 2 vyplývá, že *Cr* má zápornou směšovací entalpii s *Ti* i *Nb*. To znamená, že *Cr* se v našem případě bude vypařovat jako první. Pro potlačení tohoto efektu je nutné intenzivně odvádět teplo externím intenzivním zdrojem, například chlazením podložky.

Termodynamika fázových rozhraní

Z teorie rovnováhy fázového rozhraní víme, že u vícefázových struktur vzájemné poměry měrných energií hranic určují způsob vyloučení sekundárních fází. Pro výpočet povrchové energie při teplotě tavení používáme rovnici č. 14, zatímco pro výpočet povrchové energie tuhého roztoku je relevantní rovnice č. 15. Z tabulky (Tab. 5), kde jsou uvedeny vypočtené a experimentálně změřeny hodnoty povrchových energií, je patrné, že *Nb* má vyšší povrchovou energii v tuhé fázi a výrazně vyšší teplotu tavení než zbývající dva prvky [105]. *Ti* a *Cr*, které mají nižší energii rozhraní, mají tendenci pokrývat mezifázové rozhraní a po hranicích zrn *Nb* tvoří souvislé síťové. Tento proces vede

k minimalizaci energie rozhraní a ke snižování celkové entalpie soustavy, což způsobuje, že se slitina přibližuje k rovnovážnému stavu [105], [106].

$$\gamma_m = H_S + T_m \left(\frac{d\gamma}{dT} \right) \quad (14)$$

$$\gamma_{sv} = \left(\frac{\gamma_m}{0,713} \right) \quad (15)$$

Tab. 5 - vypočtené a změřené data povrchové energie prvků Ti, Nb, Cr [105]

	Povrchová energie tekutého kovu při teplotě tání γ_m [mJ/mm ²]		Povrchová energie tuhého roztoku γ_{sv} [mJ/mm ²]	
	Vypočteno	Změřeno	Vypočteno	Změřeno
Cr	1465	1642	2054	2300
Ti	1380	1500	1935	2100
Nb	2200	1908	3113	2700

5.2 Tisk a optimalizace tisku vzorků

Pro tisk byla použita tiskárna InssTek MX-Lab typu DED zobrazena na obrázcích (Obr. 11 a Obr. 12). Tiskárna je vybavena podavačem s několika zásobníky, které jsou speciálně navrženy pro tisk vysokoentropických slitin (HEA), dále také kompozitů s kovovou maticí (MMC) a funkčně gradovaných materiálů. [107].

Výkon laseru lze regulovat NC kódem tak, aby byl vždy optimální v daném místě, zejména při tisku z více materiálů.

Technické specifikace tiskárny:

- Laser: Ytterbium Fiber Laser o výkonu 300 W
- Velikost pracovní plochy: 175 x 175 mm
- Rozsah pohybu stolku: 150 x 150 x 150 mm
- Průměr svazku: 400 μm
- Modul s optickým systémem SDM 400
- Typ prášku: sférický, velikost 45-150 μm
- Rychlost stavby: $1,5 \pm 0,2 \text{ cm}^3/\text{h}$
- Tloušťka vrstvy: $150 \pm 50 \mu\text{m}$
- Rychlost podávání prášku (pro Ti6Al4V): 0,03-2,00 g/min
- Objem jednoho zásobníku: cca 0,4 l
- Maximální počet zásobníků: 6

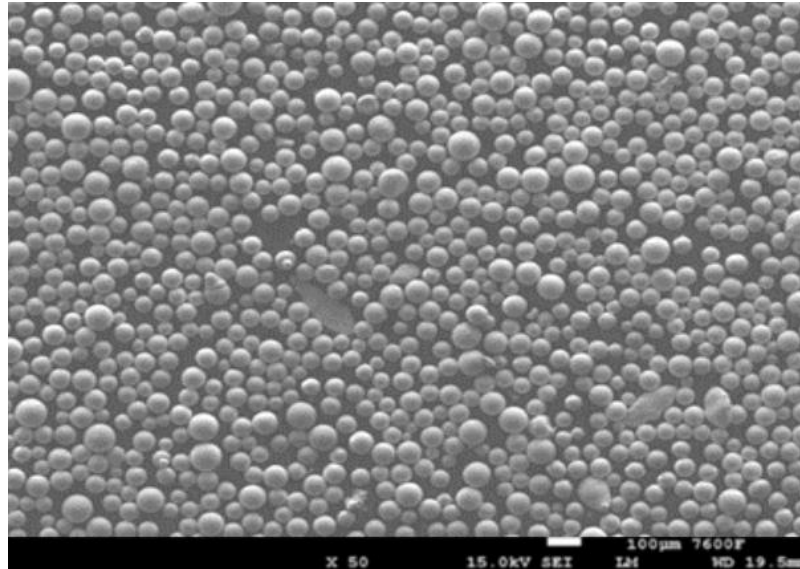


Obr. 12 - pohled na 3D tiskárnu InssTek MX-Lab [107]



Obr. 11 - pohled na 3D tiskárnu InssTek MX-Lab [105]

Atomizovaný prášek slitiny $TiNbCr$, na jehož návrhu jsem se společně podílel s Františkem Kaliankem, byl již v loňském roce dodán firmou Advanced Metal Powders s.r.o. [3]. V předchozí práci bylo konstatováno, že velikost a tvar částic slitinového prášku odpovídají požadavkům pro 3D tisk, ale po přibližně roce mohl tento prášek již částečně zoxidovat. V této práci budu pokračovat v další optimalizaci s ohledem na závěry a doporučení z předchozí práce. Detail dodaného prášku můžeme vidět na obrázku pořízeném na elektronovém mikroskopu (Obr. 13).

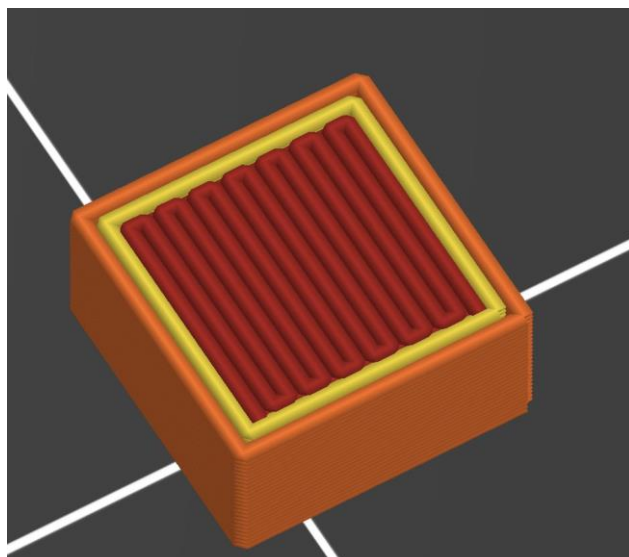


Obr. 13 - snímek pozorování tvaru prášku $TiNbCr$ pro 3D tisk na elektronovém mikroskopu [4]

Veškerá manipulace se slitinovým práškem byla prováděna v uzavřené místnosti s filtrací odsávaného vzduchu. Byla přijata opatření proti vzniku statické elektřiny a použity ochranné pomůcky, jako jsou ochranný oblek, respirátor a brýle, k zajištění bezpečnosti a ochraně zdraví.

Vzorky byly tištěny ve tvaru krychle o rozměru 5x5x5 mm, stejně jako předchozí vzorky č. 1-10 [3]. Tisk probíhal ve třech etapách. V první etapě byly vytištěny vzorky č. 11-13, ve druhé etapě pak vzorky č. 14-16. Na základě analýz předchozích vzorků jsme vybrali optimální parametry pro tisk většího vzorku o rozměrech 10x10x5 mm určeného pro „navodíkování“.

Pro tisk byly zvoleny dráhy tvaru čtvercové mřížky (rectilinear), kde se první vrstva tiskla v jednom směru rovnoběžně a pak druhá kolmo na první. Znázorněno na obrázku (Obr. 14). Počet perimetrů (obvodových vrstev) je 2. Parametry tisku jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tab. 6 - Parametry tisku).



Obr. 14 - Znárodnění drah čtvercové mřížky (rectilinear) pro tisk vzorků [108]

Tab. 6 - Parametry tisku

Vzorek	Příkon [W]	Mezera [mm]	Výška vrstvy [mm]	Rychlost [mm/min]	Průtok prášku tryskou [-]	Časová prodleva mezi vrstvami [s]
Tisk vzorků Františka Kaliánka						
č. 1	300	0,3	0,1	150	60	1
č. 2	300	0,3	0,1	150	40	1
č. 3	280	0,3	0,1	150	40	1
č. 4	260	0,3	0,1	162	40	1
č. 5	240	0,3	0,1	174	40	1
č. 6	220	0,3	0,1	174	40	1
č. 7	220	0,3	0,1	174	40	2
č. 8	Tisk zastaven					
č. 9	200	0,3	0,1	174	40	1
č. 10	160	0,3	0,1	170	40	6
Tisk vzorků v této práci						
č. 11	120	0,3	0,1	170	40	6
č. 12	160	0,3	0,1	170	40	10
č. 13	160	0,3	0,1	170	35	6
č. 14	165	0,3	0,1	160	30	6
č. 15	160	0,3	0,1	150	30	6
č. 16	165	0,3	0,1	140	30	6
Tisk vzorků pro „navodíkování“						
č. 17	160	0,3	0,1	150	30	6
č. 18	275	0,51	0,36	635	40	6
Vzorek č. 18 praskl krátce po tisku, při přípravě k analýzám v laboratoři						

5.3 Mikrostrukturní analýza

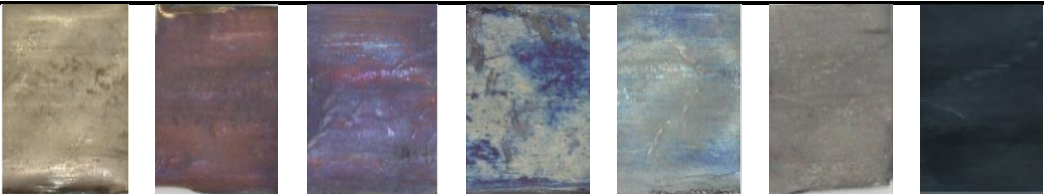
Na všech vytištěných vzorcích byla nejprve provedena makrostrukturní a následně mikrostrukturní analýza pomocí různých světelných mikroskopů. Na vybraném vzorku byla poté provedena mikrostrukturní analýza a kontrola chemického složení pomocí elektronového mikroskopu. Nakonec byla provedena doplňková RTG analýza pro zjištění kvantitativního fázového složení.

5.3.1 Světelná mikroskopie

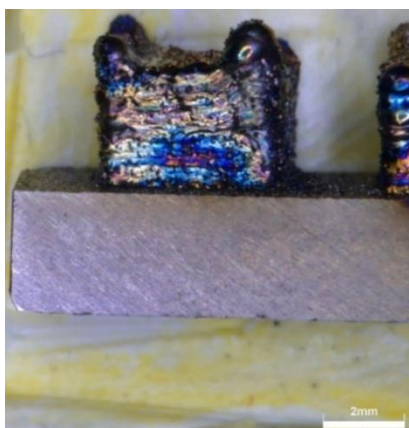
Makrostrukturní analýza byla provedena na digitálním optickém mikroskopu Olympus DSX1000. Analýza zahrnovala všechny vytištěné vzorky (č. 11-16) a jeden větší určený pro navodíkování (č. 17). Vzorky byly po tisku viditelně zoxidovány, pro určení orientační teploty při chladnutí, přikládám tabulku (Tab. 7).

Tab. 7 – Změna barvy Titanu Grade 2 při výdrži 1 h na vyznačené teplotě - překresleno [109]

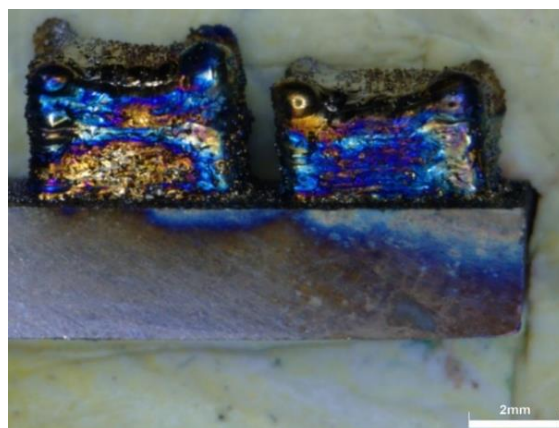
Teplota	300 °C	400 °C	450 °C	500 °C	550 °C	600 °C	700 °C
Barva	světle slámová	červeno hnědá	purpurová	tmavě modrá	světle modrá	tmavě šedá	grafitově černá



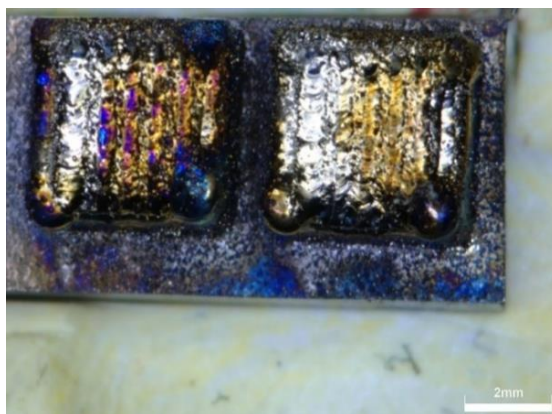
Na všech vzorcích je patrné, že jsou příliš nataveny k podložce. Povrch vzorků č. 11-13 je nerovnoměrně zbarven do tmavě modré (500 °C), purpurové (450 °C) a do světle slámové (300 °C) barvy. Ačkoliv maximální rozměry vzorků odpovídají specifikaci (5x5x5 mm), ve vrchní části chybí část objemu. Vzorky se „bortí“ a „kroutí“. Došlo také k tepelnému ovlivnění podložky, kde můžeme postupně pozorovat zbarvení do purpurové (450 °C), tmavě modré (500 °C) a světle modré (550 °C) barvy, což je zdokumentováno na následujících obrázcích (Obr. 15, Obr. 16, Obr. 17 a Obr. 18 **Chyba! Nenašel sa žiaden zdroj odkazov.**).



Obr. 15 - Vzorek č.11, pohled z boku



Obr. 16 - Vzorek č.12 vľavo a č.13 vpravo, pohled z boku

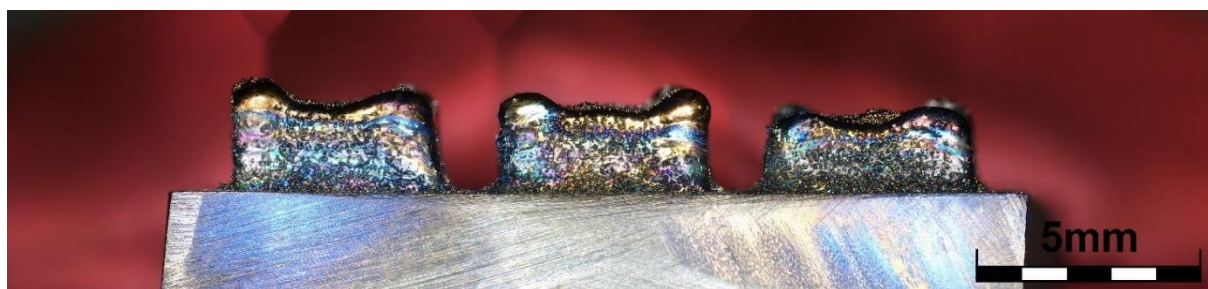


Obr. 17 - Vzorek č.12 vlevo a č.13 vpravo, pohled seshora

Vzorky č. 14, 15 a 16 (Obr. 19) byly oproti předchozím lépe přetavené v celém svém objemu, což se projevilo méně zřetelnými jednotlivými vrstvami na povrchu. Opět došlo ke zbarvení povrchu během chladnutí do světle modré (550 °C), purpurové (450 °C) a světle slámové (300 °C) barvy, ale tentokrát je zbarvení rovnoměrnější. Vzorky jsou tvarově stabilnější. Opět došlo i k velkému tepelnému ovlivnění podložky.

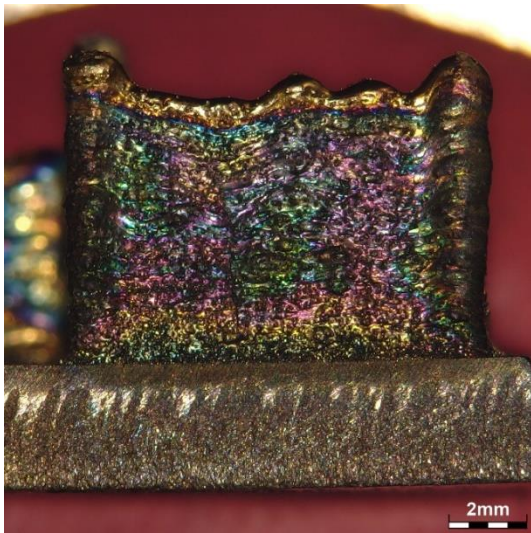


Obr. 18 - Vzorek č.14, pohled z boku

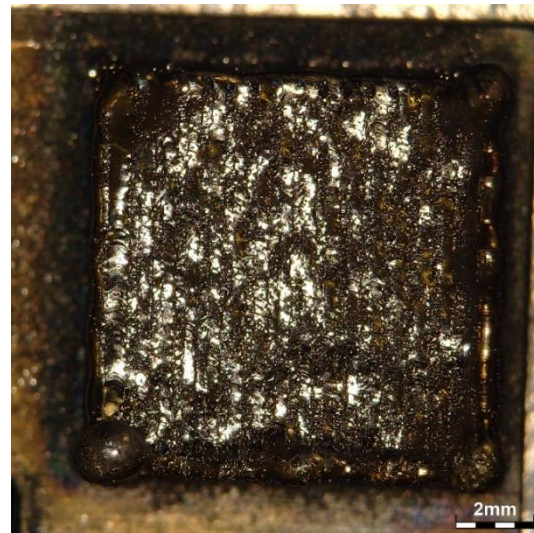


Obr. 19 – Vzorky zleva č.16,15,14, pohled z boku

Velký vzorek pro navodíkování (č. 17) je dobře přetavený v celém objemu a tvarově stabilnější oproti menším vzorkům. Při jeho tisku došlo k menšímu tepelnému ovlivnění jak samotného vzorku, tak i podložky. Povrch vzorku je rovnoměrněji zbarven do purpurové (450 °C), červenohnědé (400 °C) a světle slámové (300 °C) barvy (Obr. 20 a Obr. 21). Vzorek po odříznutí z podložky zrelaxoval (Obr. 22), což bylo pravděpodobně zapříčiněno deformací a velkým vnitřním napětím, které vzniklo během teplotního zatěžování při jeho tisku.



Obr. 20 - Vzorek č.17, pohled z boku



Obr. 21 - Vzorek č.17, pohled seshora



Obr. 22 – vzorek č.17 po zalisování do bakelitu a broušení

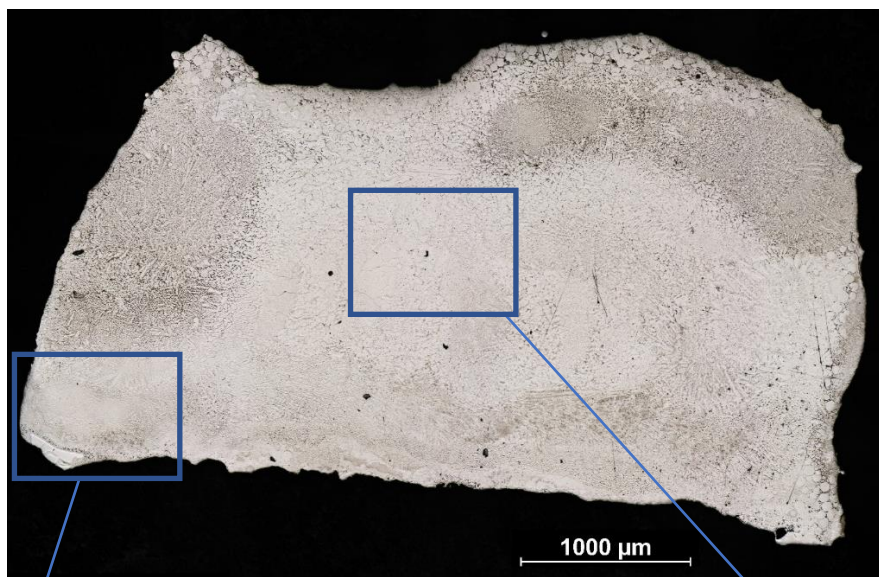
Mikrostrukturní analýza byla provedena pomocí světelné mikroskopie na metalografickém mikroskopu Carl Zeiss Neophot 32 a softvéru NIS Elements (Nikon Imaging Software).

Mikrostrukturní analýza vzorků byla provedena na všech vytištěných vzorcích, včetně vzorků č. 9 a 10, které byly také nově podrobeny RTG strukturní analýze. Vzorky č. 9 a 10 analyzoval Ing. František Kalianko ve své práci, ale pouze v leštěném stavu. Nyní byly vzorky dodatečně naleptány a porovnány se vzorky nově vytištěnými.

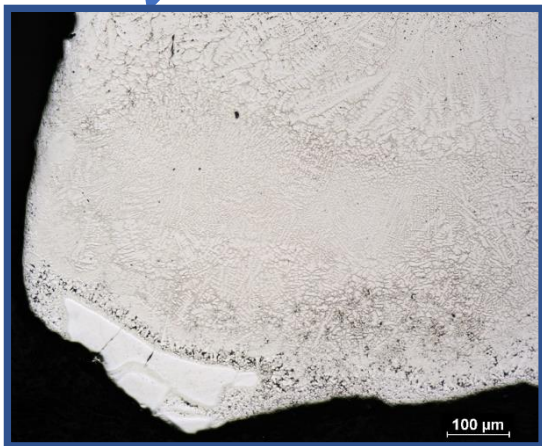
Vzorky byly nejprve standardně metalograficky připraveny a následně byly hodnoceny v leštěném a chemicky leptaném stavu. Na vzorky (č. 11–14) bylo použito leptadlo Kroll (92 *obj.* % destilovaná voda, 6 *obj.* % kyselina dusičná, 2 *obj.* % kyselina fluorovodíková). Doba leptání byla od 10 do 40 s. Na vzorky č. 15 a 16 bylo použito leptadlo Weck (bifluorid amonný v koncentraci 5 g NH_4HF_2 na 100 ml H_2O) po dobu 60 – 120 s a následně opět leptadlo Kroll po dobu 60 – 120 s. Jedině touto metodou jsme dokázali vzorky dostatečně naleptat, leptadla samostatně neměli dostatečný efekt.

Vzorky č. 9 a 10 – původní vzorky

Mikrostruktura celého vzorku č. 9 a detaily jsou zdokumentovány na následujícím obrázku (Obr. 23). Z celkové mikrostruktury je zřejmé, že vzorek netuhnul v celém objemu stejnou rychlostí. Jednotlivé vrstvy jsou identifikovatelné pouze do cca 1 mm ve spodní části vzorku, ostatní vrstvy už nelze rozlišit. Kromě prvních dvou vrstev neodpovídají výšky zadanému parametru 0,1 mm. Na levé horní straně a na vrchu vzorku v jeho pravé části je zřetelně viditelná hrubější dendritická struktura. V levé dolní části vzorku je naopak patrná jemná dendritická struktura (Obr. 23a). Po pravé straně a na povrchu jsou vidět nenatavené kuličky slitinového prášku, jelikož nedošlo k jejich přežhání při tisku další vrstvy. Ve střední části vzorku jsou vidět primární zrna různé velikosti a po jejich hranicích jsou vměstky (Obr. 23b). Ve střední a horní části jsou rovněž patrné i krystalizační zárodky dendritické segregace.



Obr. 23 – Mikrostruktura vzorku č. 9

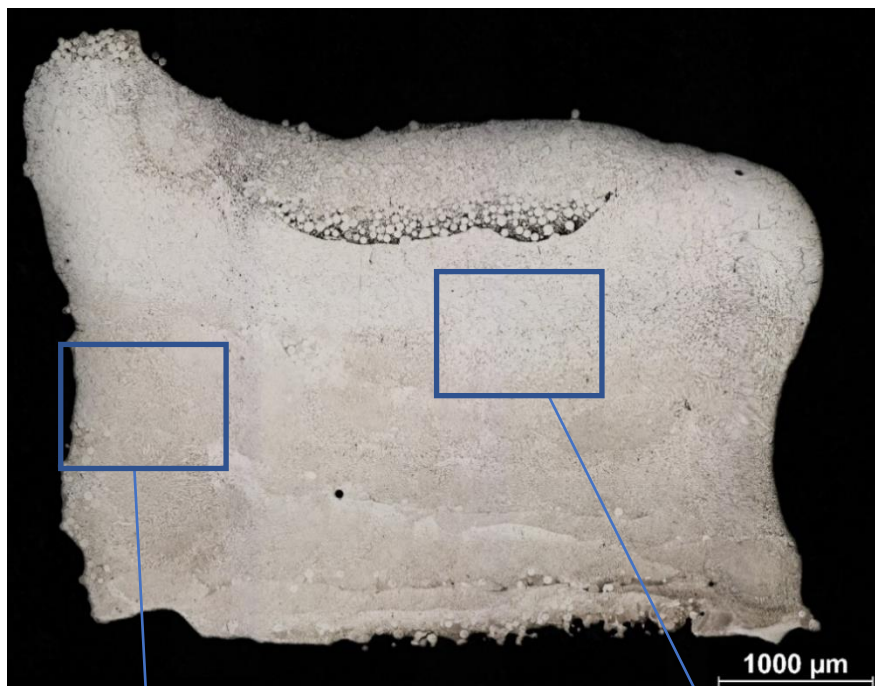


Obr. 23a – detail jemné dendritické struktury



Obr. 23b – detail primárních zrn s dendritickou segregací

U vzorku č. 10 s klesajícím výkonem a delší časovou prodlevou mezi jednotlivými vrstvami oproti předchozímu vzorku, byly pozorovány následující mikrostruktury (Obr. 24). Oproti předchozímu vzorku jsou ve struktuře více patrné jednotlivé vrstvy a tzv. bazénky (melt pools) až do 2/3 výšky vzorku. Jejich výška opět neodpovídá zadanému parametru tisku, jsou vyšší. Ve střední části vzorku pozorovat primární zrna s jemnou dendritickou segregací po hranicích (Obr. 24b), zatímco na okrajích a ve spodní části vzorku se nachází jemnější dendritická struktura s nahodilou orientací (Obr. 24a). Na povrchu vzorku jsou jasně viditelné nenatavené kuličky prášku, které se nedokázaly plně spojit s předchozími vrstvami. Možným řešením tohoto problému by bylo přejetí laserem přes již jednu natavenou vrstvu, což by umožnilo natavení, přežhání těchto kuliček. Nenatavené kuličky jsou vidět i ve spodní části a po levé, dolní straně.



Obr. 24 – Mikrostruktura vzorku č. 10



Obr. 24a – detail jemné dendritické struktury



Obr. 24b – detail primárních zrn s jemnou dendritickou segregací po hranicích

Nově vytištěné vzorky

Ve srovnání s předchozími vzorky (č. 1-10), které byly tištěny na ocelovou podložku, byly nové vzorky (č. 11-17) tištěny na podložku z titanové slitiny Grade 5. Příkon laseru byl snížen na 120 W u vzorku č. 11 a na 160 W u dalších vzorků. U vzorku č. 12 byla prodloužena časová prodleva, zatímco od vzorku č. 13 byly měněny pouze hodnoty rychlosti a průtoku prášku tryskou.

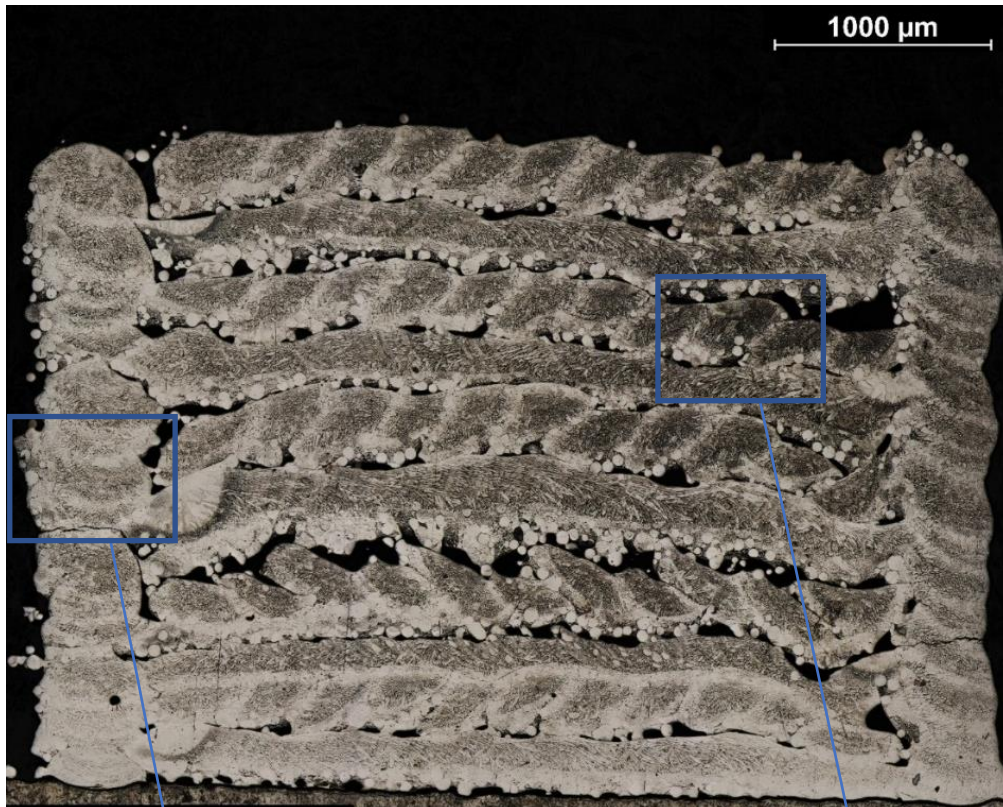
Z mikrostruktur vzorků č. 11–13 je patrné, že i výměna materiálu podložky měla zásadní vliv na podobu vzorků, jejich lepší tvarovou stabilitu (Obr. 25). Na rozdíl od podložky z nerezové oceli, kde bylo možné vzorky poměrně snadno od podložky oddělit, vzorky na titanové podložce byly pevně nataveny. Z tohoto důvodu byly vzorky po odřezání přebytečné části podložky zalisovány do fixačního materiálu i s částí podložky. Skutečnost, že byly vzorky lépe nataveny k podložce, může znamenat, že teplo bylo ze vzorku lépe odváděno skrz podložku. Výška jednotlivých vrstev, neodpovídá zadané hodnotě 0,1 mm. Všechny výšky, kromě první vrstvy, jsou vyšší než zadaný parametr o 50-200 %.



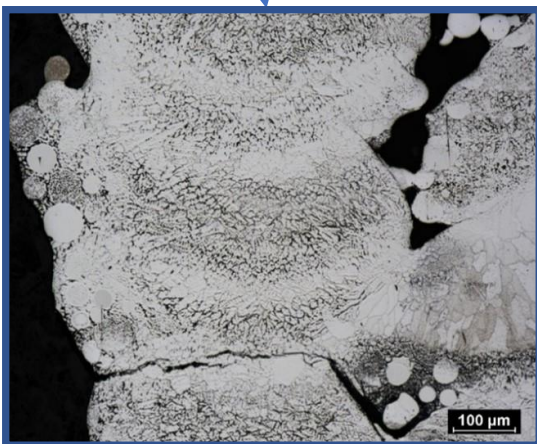
Obr. 25 - Vzorky č. 11, 12 a 13 v leštěném stavu.

Vzorek č. 11

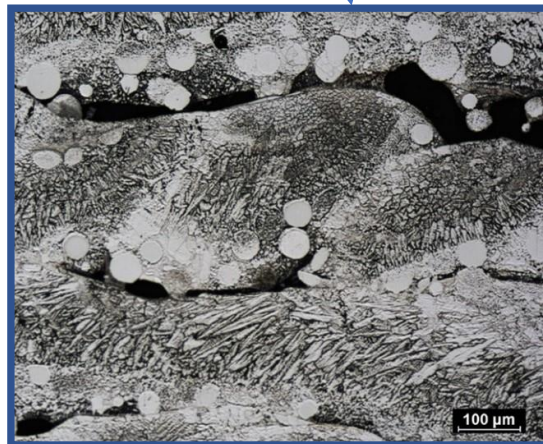
U vzorku č. 11, kde byl použit nejnižší příkon, lze pozorovat nedostatečné natavení vrstev a vznik studených spojů mezi nimi (Obr. 26). Na mikrostruktuře jsou jasně identifikovatelné jednotlivé vrstvy tisku (housesky) s usměrněnou dendritickou strukturou s mezivrstevními studenými spoji a dutinami. V houseskách je velké množství nenatavených kuliček prášku (Obr. 26b). Obvodová vrstva (perimetr) je natavená dobře, vrstvy mají rychle chladnoucí dendritickou strukturu a jsou ohraničeny rovnoosými zrny – bazénky. V obvodové stěně jsou patrné trhliny (Obr. 26a).



Obr. 26 – Mikrostruktura vzorku č. 11



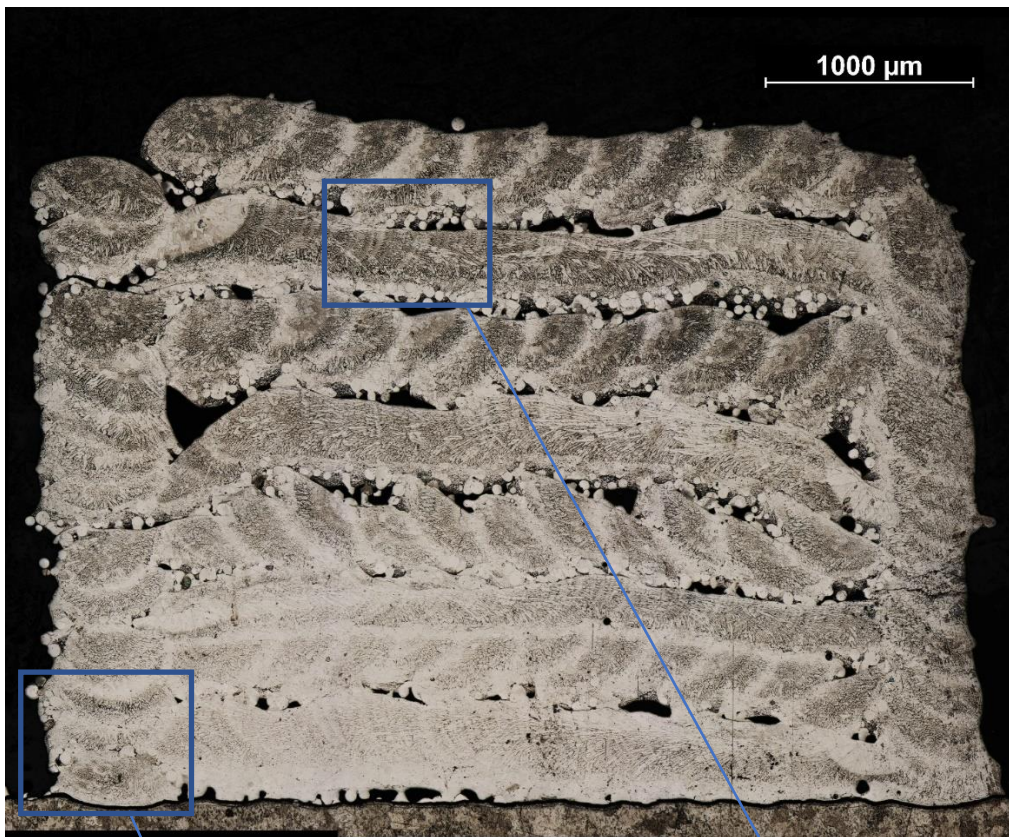
Obr. 26a – detail perimetru s viditelnou trhlinou



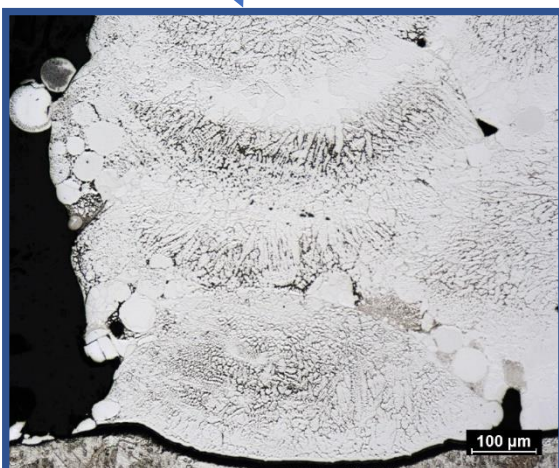
Obr. 26b – detail jádra vzorku

Vzorek č. 12

Při tisku vzorku byl příkon zvýšen ve srovnání se vzorkem č. 11, časová prodleva mezi jednotlivými vrstvami byla prodloužena. Pozorujeme lepší protavení vrstev ve srovnání s předchozím vzorkem ale stále velmi nedostatečné (Obr. 27b), ostatní vlastnosti zůstávají podobné (Obr. 27). Po stranách je patrná dendritická struktura a v levé dolní části se vyskytují primární zrna s dendritickou segregací (Obr. 27a) V pravé dolní části perimetru pozorujeme trhlinu.



Obr. 27 - Mikrostruktura vzorku č. 12



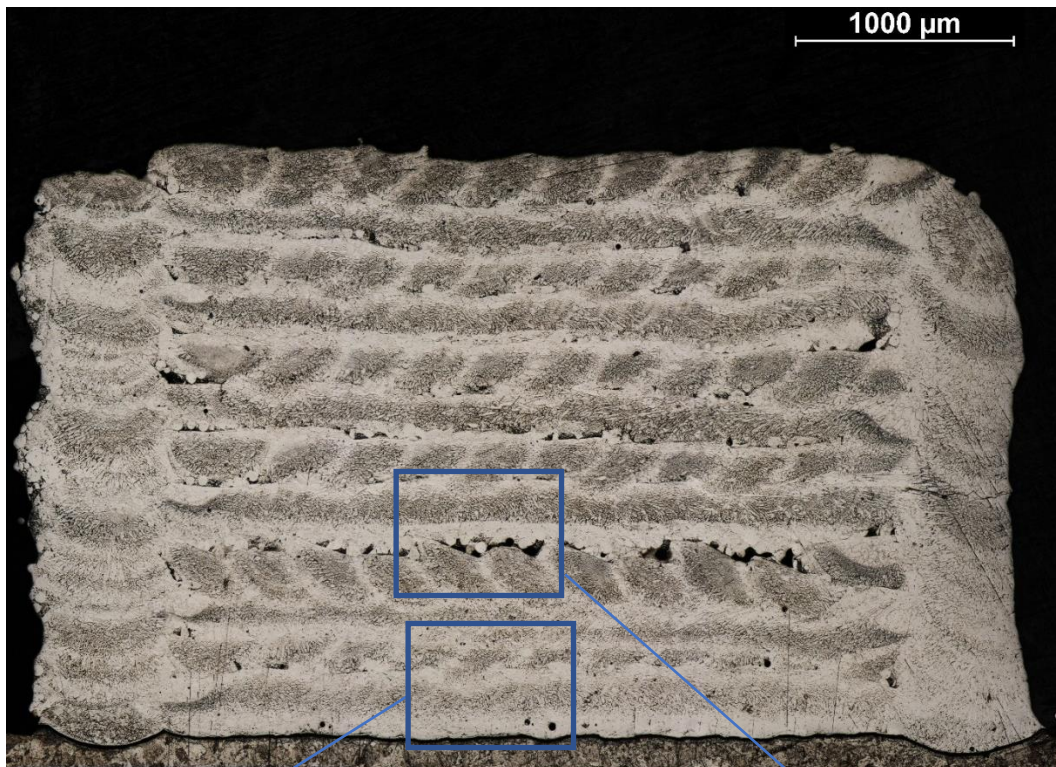
Obr. 27a – detail primárních zrn s dendritickou segregací



Obr. 27b – detail jádra vzorku

Vzorek č. 13

U vzorku č. 13 byl zachován stejný příkon jako u vzorku č. 12, časová prodleva i průtok prášku byly sníženy. Snížením průtoku prášku jsme dosáhli vyšší energetické hustoty na jednotku plochy, což vedlo k lepšímu přetavení jednotlivých vrstev, snížení podílu dutin a menšímu počtu nenatavených kuliček (Obr. 28). Vzorek byl z pomezí vzorku č. 11-13 nejlépe protaven, ale je stále nevyhovující (Obr. 28b). V mikrostruktuře pozorujeme jemnější dendritickou usměrněnou strukturu, která je více než u předchozích dvou vzorků lemována rovnoosými zrny (Obr. 28a). Z pravého perimetru je vidět trhlinka.



Obr. 28 - Mikrostruktura vzorku č. 13



Obr. 28a – detail jemné dendritické struktury



Obr. 28b – detail špatně protavených vrstev

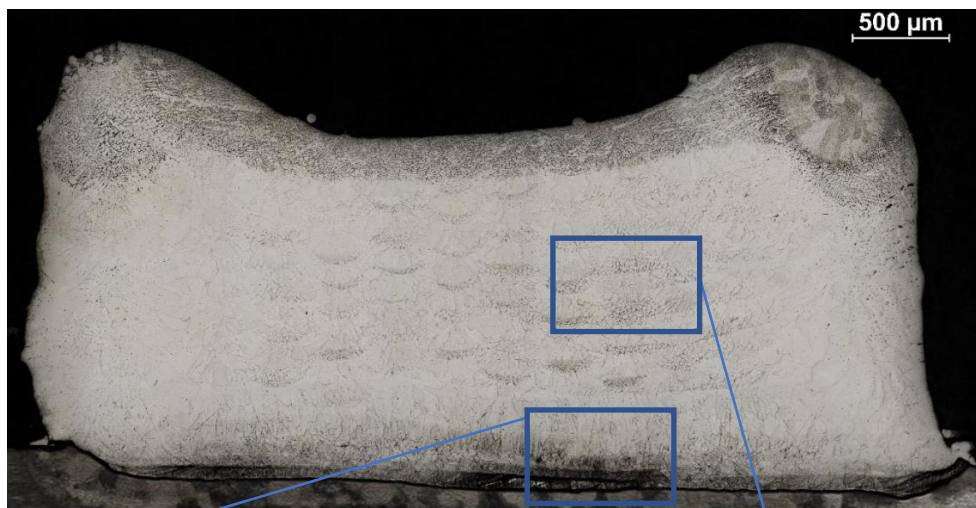
Vzorky č. 14, 15 a 16

U těchto vzorků byly parametry upraveny tak, aby se dosáhlo vyšší energetické hustoty při tisku. Vzorky byly přetaveny (přežhánány) v celém objemu a pozorujeme „bazénky“. Bazénky jsou nejvíce patrné u vzorku č. 14 a naopak nejméně u vzorku č. 16. Výšky jednotlivých vrstev byly měřeny a vykazují jen malé odchylky od zadaného parametru s jen malou odchylkou. Jednotlivé vzorky můžeme vidět na následujících obrázcích (Obr. 29, Obr. 30 a Obr. 31).

Ve spodní části všech vzorků je patrné výrazné natavení do objemu podložky. V mikrostruktuře vzorků můžeme pozorovat krystalizaci v celém objemu, kromě vrchní části, kde je vidět dendritická struktura. V rozích horní části jsou patrná primární zrna s jemnou dendritickou strukturou.

U vzorku č. 14 v blízkosti podložky jsou zrna protáhlého tvaru, orientovaná kolmo k podložce a rostoucí směrem od bodu dopadu laserového paprsku (Obr. 29a). Jednotlivé vrstvy housenek jsou tvořeny uvnitř většími protáhlými zrny, která jsou lemována menšími rovnoosými zrny. Uvnitř těchto zrn je patrná segregace jak po hranicích, tak uvnitř (Obr. 29b).

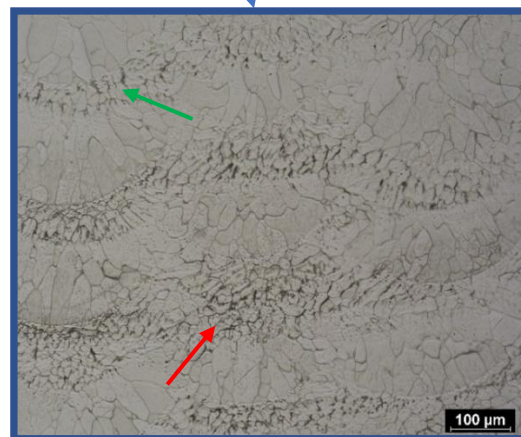
U vzorků č. 15 a 16 není vidět tak výrazná orientace a protažení zrn u podložky jako u předchozího vzorku. Orientovaná zrna v jednotlivých housenkách rovněž nejsou tak výrazně oddělena rovnoosými přežhánanými zrny. Uvnitř zrn i po hranicích opět dochází k výrazné segregaci.



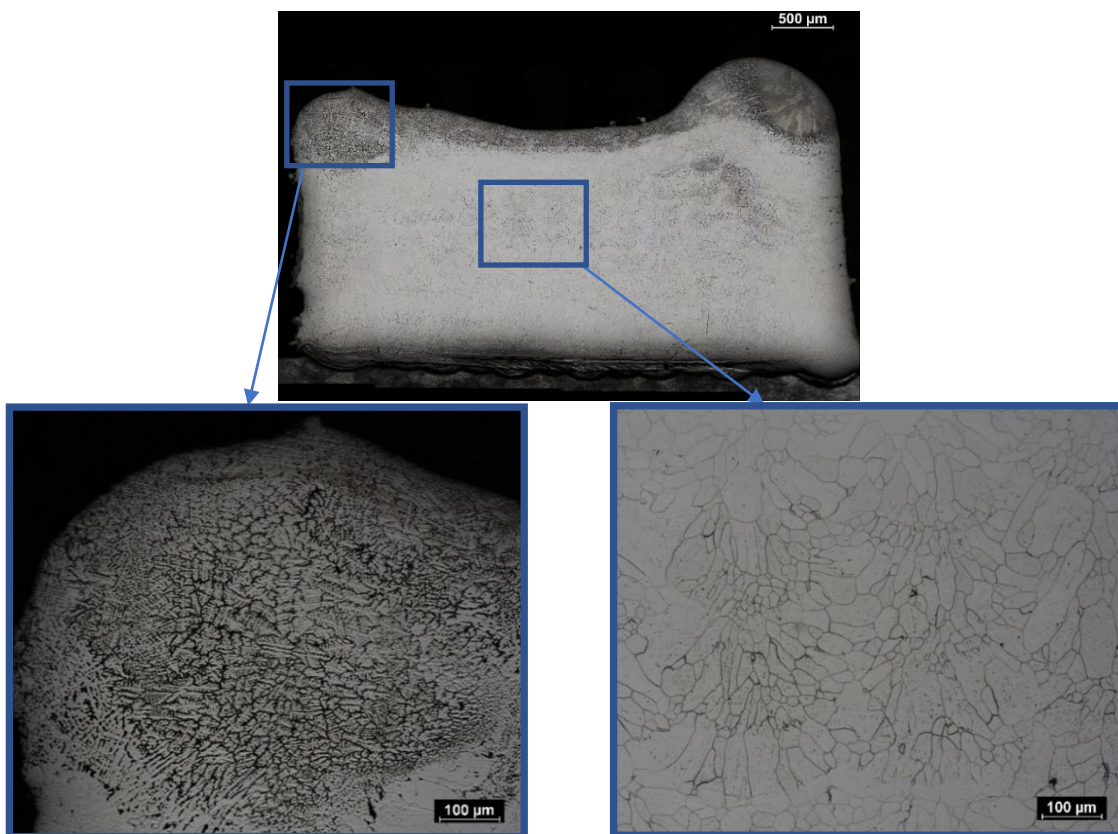
Obr. 29 – Mikrostruktura vzorku č. 14



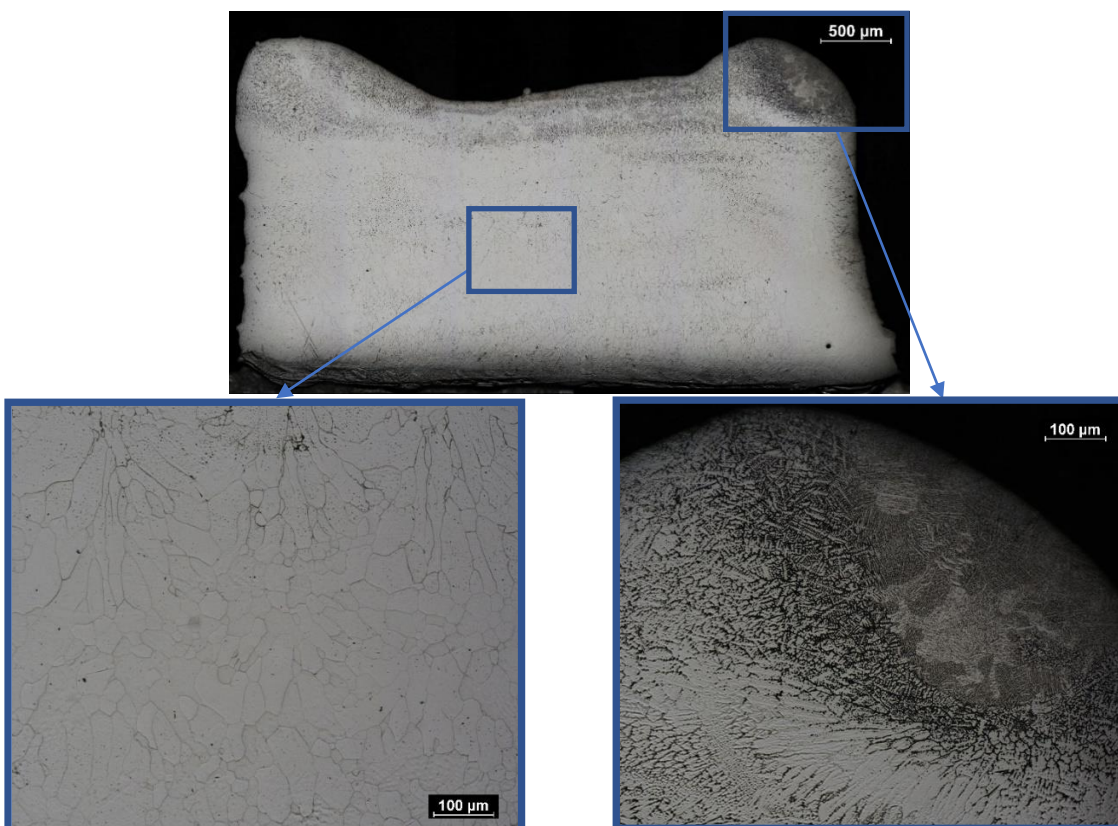
Obr. 29a – zrna protáhlého tvaru kolmo ke podložce



Obr. 29b – segregace po hranicích zrn (zelená šipka), segregace uvnitř zrn (červená šipka)



Obr. 30 – Mikrostruktura vzorku č. 15 s detaily, vlevo jemná dendritická struktura, vpravo orientovaná primární zrna



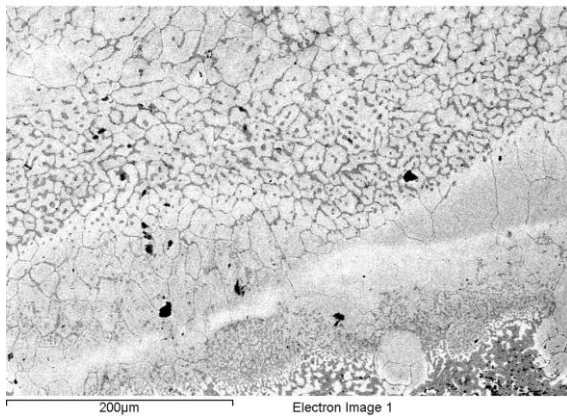
Obr. 31 – Mikrostruktura vzorku č. 16 s detaily, vlevo primární zrna s viditelnou segregací po hranicích zrn, vpravo dendritická struktura různé jemnosti

5.3.2 Elektronová mikroskopie

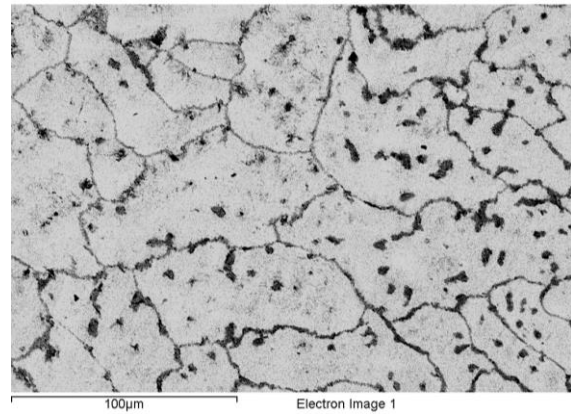
Pomocí řádkovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-7600F byla provedena detailní mikrostrukturní analýza a pomocí energiově disperzního analyzátoru EDSX s detektorem X-Max 80mm² byla provedena plošná a bodová chemická analýza vzorků. Porovnával jsem vzorek č. 10, který byl sledován v předchozí práci, se vzorkem č. 15.

Vzorek č. 10

Mikrostruktury vzorku č. 10 jsou na snímcích (Obr. 32 a Obr. 33). Na obrázku vlevo (Obr. 32) můžeme pozorovat jemnozrnnou lící struktura s nahodilou orientací. Uvnitř zrn se nachází zárodky výrazné dendritické segregace *Cr* [4]. Obrázek vpravo (Obr. 33) je ze střední části vzorku, kde jsou taky zřetelné zárodky dendritické segregace.



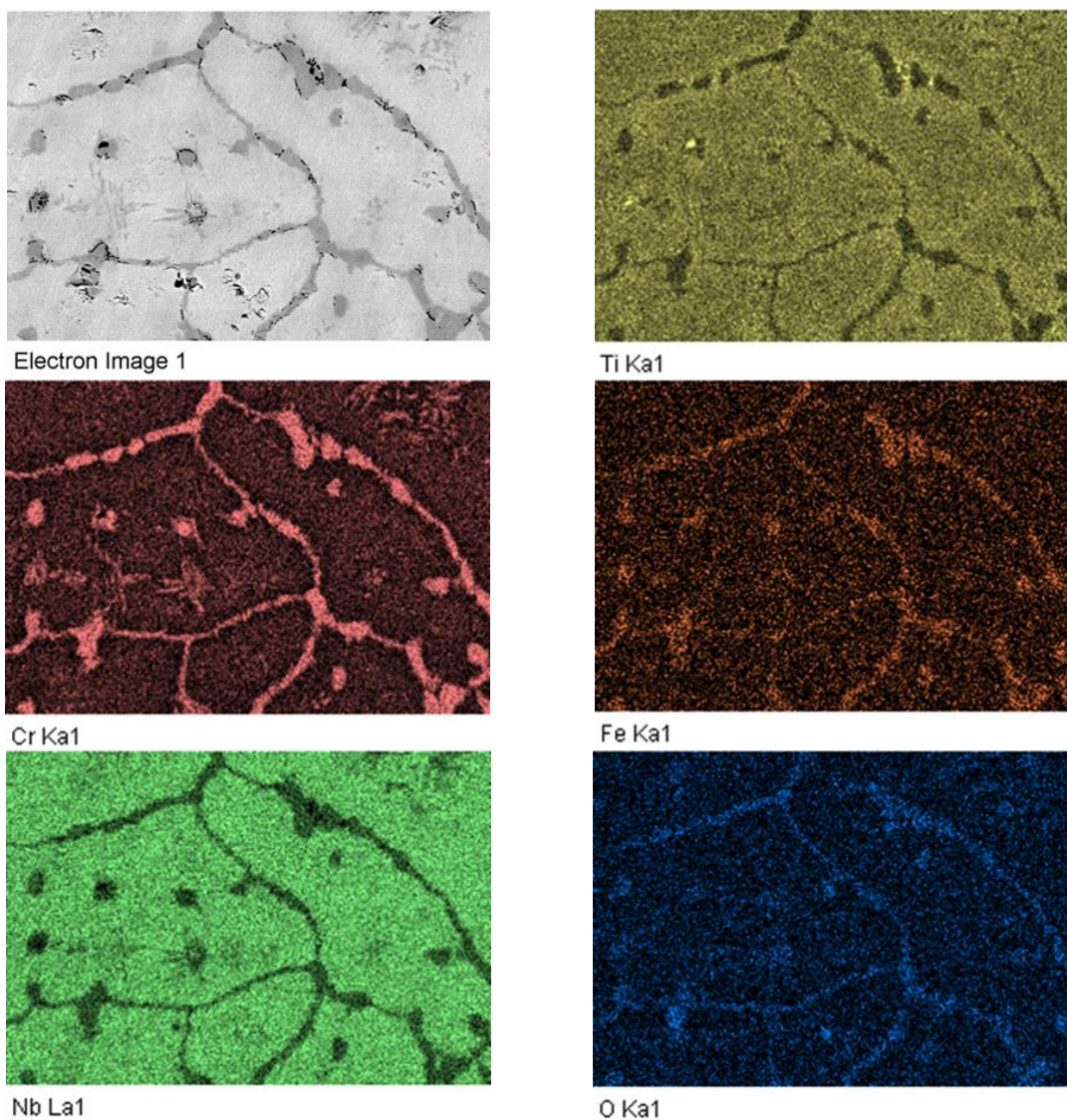
Obr. 32 – Mikrostruktura vzorku č.10, spodní část [4]



Obr. 33 - Mikrostruktura vzorku č.10, střední část [4]

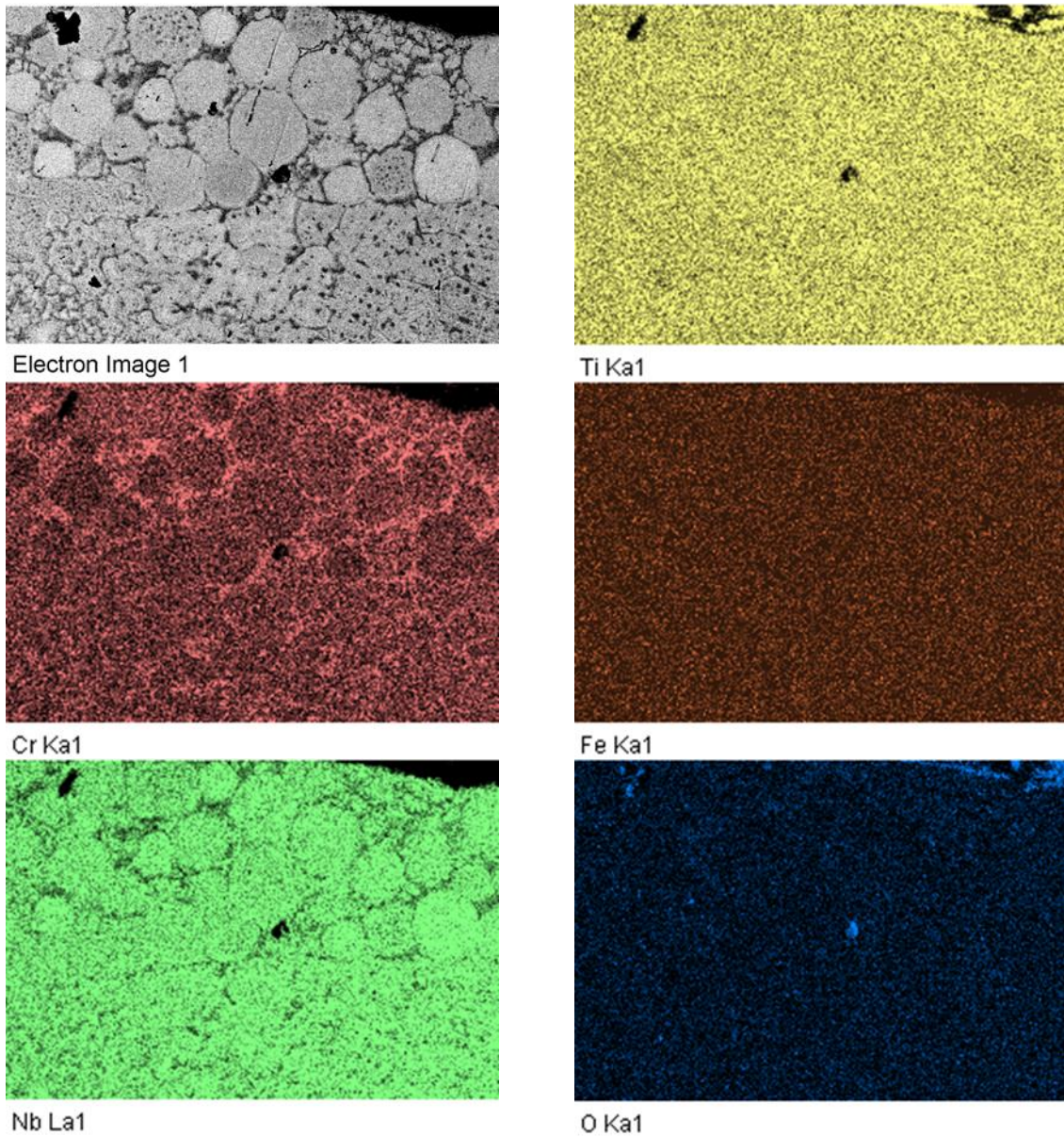
Z plošné chemické analýzy ze střední a vrchní části vzorku bylo zjištěno, že docházelo k výrazné segregaci *Cr* na hranice zrn, zatímco *Nb* zůstával uvnitř zrn. Ve střední části vzorku docházelo i k postupné segregaci *Ti* k hranicím zrn. Uvnitř zrn byly patrné i zárodky *Cr* dendritické segregace. Ve vrchní části zůstal *Ti* rovnoměrně rozložen.

Plošná chemická analýza střední části vzorku č. 10 je zobrazena na následujícím obrázku (Obr. 34). Celá oblast obsahuje 47 hm. % *Nb*, 23,5 hm. % *Ti* a 20 hm % *Cr*. [4].



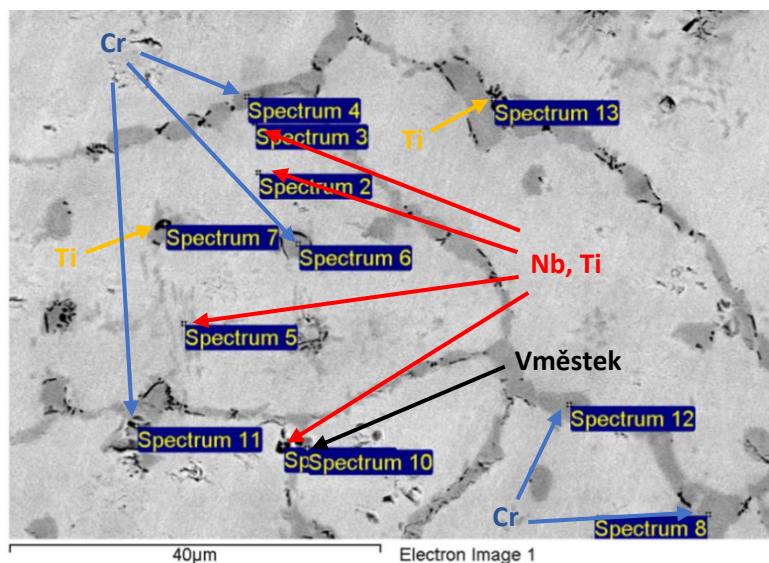
Obr. 34 – Plošná chemická analýza spodní části vzorku č. 10 [4]

Plošná analýza ve vrchní části vzorku č. 10, je znázorněna na obrázku (Obr. 35). Zde jsou vidět jemně natavené slitinové kuličky prášku. Celá oblast obsahuje 47 hm. % *Nb*, 24 hm. % *Ti* a 21 hm. % *Cr*. Tyto hodnoty se nejvíc přibližují k vypočtenému ekvatomárnímu poměru [4].



Obr. 35 – Plošná chemická analýza vrchní části vzorku č. 10 [4]

Bodová analýza byla provedena ve stejných oblastech jako plošná analýza. Ze snímků a naměřených hodnot chemického složení ze střední části vzorku je patrné, že šedé oblasti po hranicích zrn jsou velmi bohaté na *Cr*, tmavé oblasti lemující hranice jsou bohaté na *Ti*. Ostatní světlé oblasti uvnitř zrn mají snížený obsah *Cr* oproti nominální hodnotě, obsah *Ti* a *Nb* byl optimální.

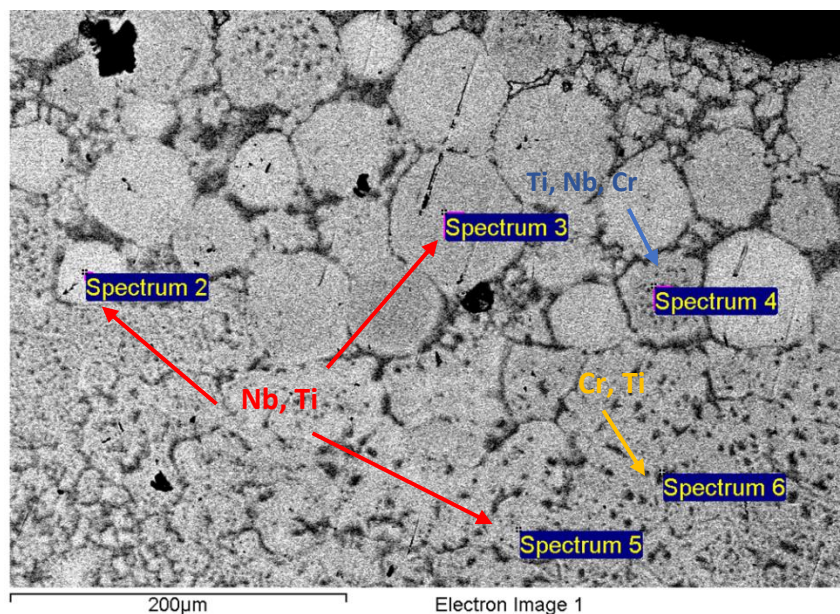


Obr. 36 – Bodová chemická analýza spodní části vzorku č. 10 [4]

Pozice jednotlivých spektrech jsou uvedeny na obrázku (Obr. 36). Odkazy značí obsah převládajícího prvku. Odkaz na dva nebo tři prvky značí, že jsou tyto prvky blízko k vypočtenému ekvatomárnímu poměru. Naměřené hodnoty bodové analýzy se spodní části vzorku jsou uvedeny v tabulce (Tab. 8).

Tab. 8 – Naměřené hodnoty bodové chemické analýzy u vzorku č.10 [4]

Spektrum	C [hm. %]	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Fe [hm. %]	Nb [hm. %]
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



Obr. 37 – Bodová chemická analýza vrchní části vzorku č. 10 [4]

Měřené body chemické analýzy ve vrchní části vzorku č. 10 jsou viditelné na obrázku (Obr. 37), naměřené hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 9). [4].

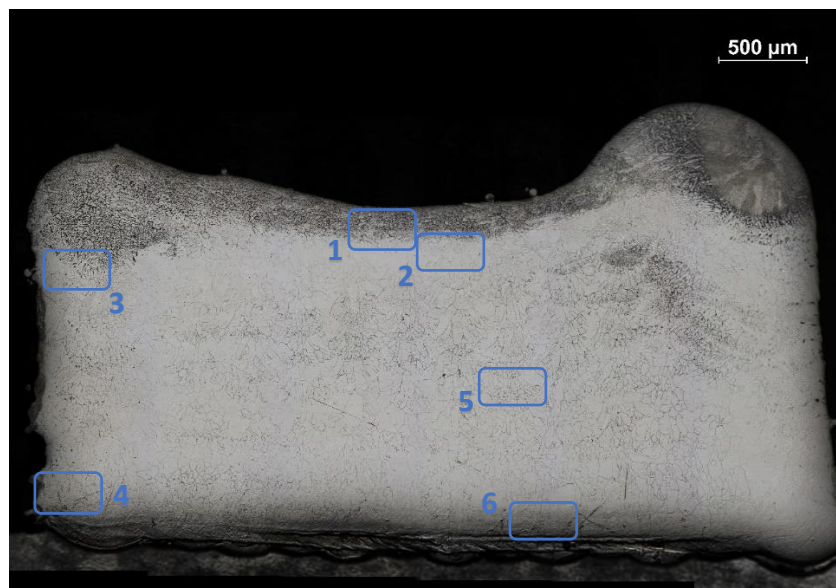
Tab. 9 – Bodová chemická analýza vrchní části vzorku č. 10 [4]

Spektrum	C [hm. %]	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Fe [hm. %]	Nb [hm. %]
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

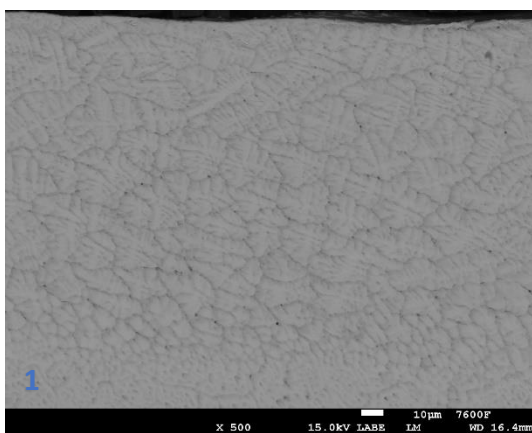
Vzorek č. 15

Tento vzorek byl podrobněji analyzován, protože se na základě mikrostruktur ze světelného mikroskopu jevil jako nejvhodnější pro další pokusy „navodíkování“.

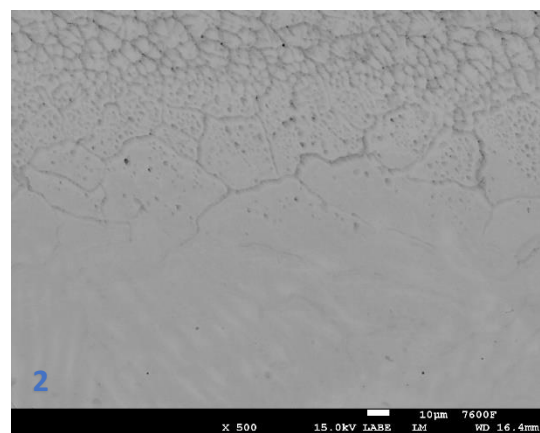
Na obrázku (Obr. 38) je patrné, v jakých oblastech vzorku byly mikrostruktury pořízeny. V horní části a po stranách vzorku (Obr. 38a-c) jsou vidět jemná primární zrna s dendritickou strukturou. Ve střední části jsou patrné „bazénky“ tvořené jemnými přežíhanými rovnoosými zrny (obr. 38e). Na levé straně dole jsou trhliny (Obr. 38d) S rostoucí rychlostí odvodu tepla dochází k početnější tvorbě dendritických zárodků, což vede k jemnější výsledné struktuře. Zrna ve vrchní části jsou protažena ve vodorovném směru, což odpovídá směru odvodu tepla. Niž směrem ke středu dochází ke krystalizaci a zrna nabírají sférický tvar, jelikož teplo je odváděno do všech stran. Blíže k podložce jsou zrna více protažena kolmo na podložku kvůli odvodu tepla skrz podložku. Detail natavení první vrstvy ke podložce můžeme sledovat na obrázku (Obr. 38f). Oproti vzorku č. 10 pozorujeme v horní části jemnější dendritickou strukturu a ve středu vzorku jemnější krystaly s pravidelnějším tvarem a méně výraznou segregací.



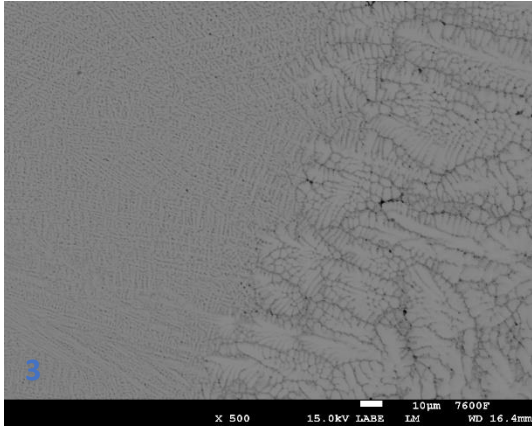
Obr. 38 – Mikrostruktura vzorku č. 15



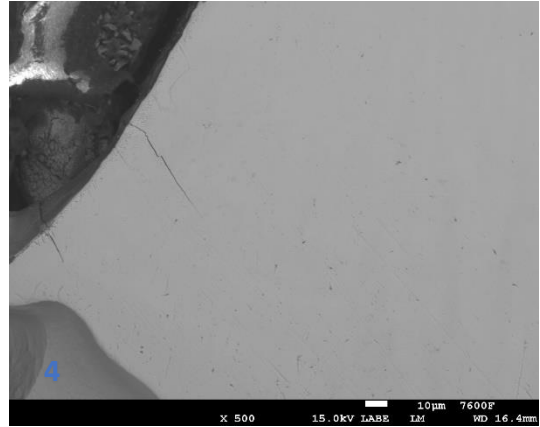
Obr. 38a – dendritická struktura se zrny protaženými ve vodorovném směru



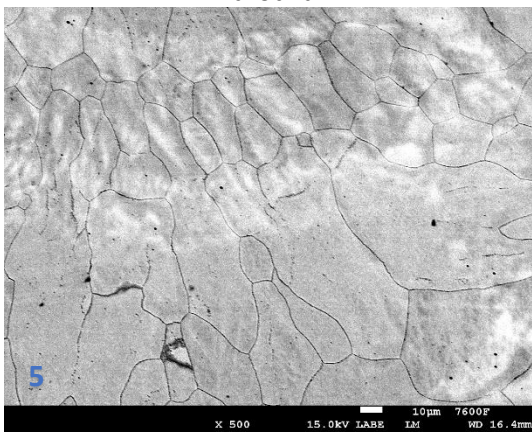
Obr. 38b – směrem k jádru dendrity začínají nabírat sférický tvar



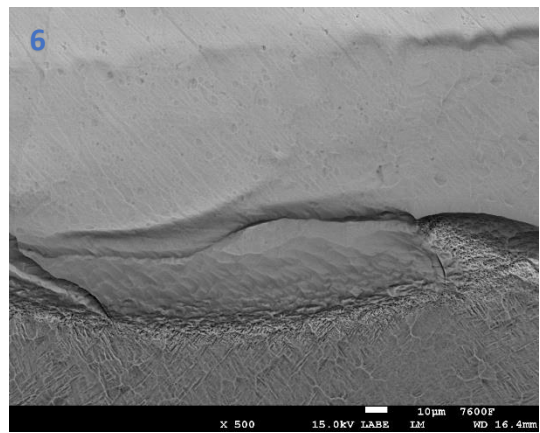
Obr. 38c – dopad různých rychlostí tuhnutí, z důvodu rozdílného počtu dendritických zárodků



Obr. 38d – trhliny způsobené z důvodu různých teplot napříč vzorkem



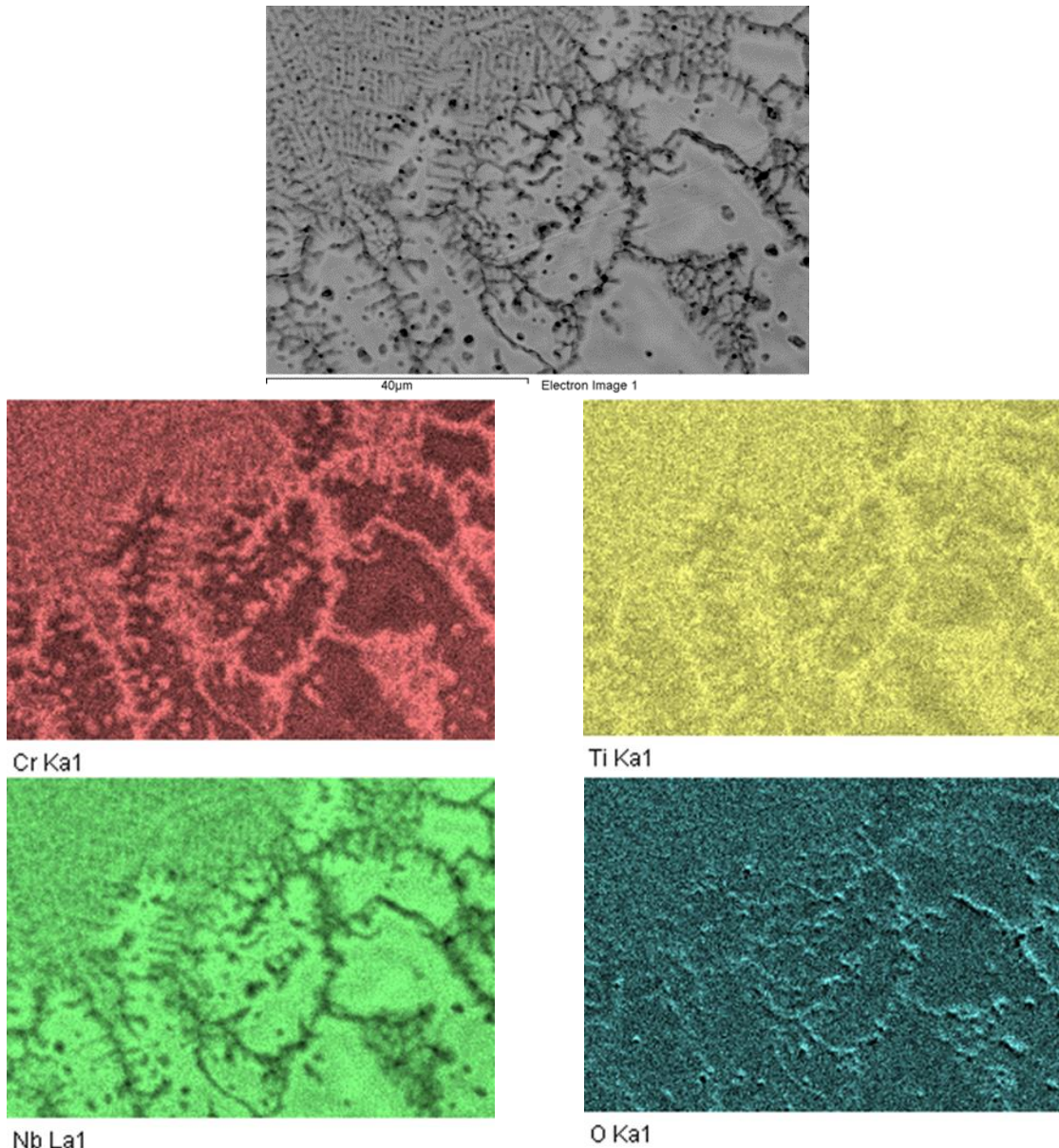
Obr. 38e – ve střední části jsou patrné výrazné „bazénky“ (melt pools)



Obr. 38f – můžeme pozorovat rozhraní mezi podložkou a první vrstvou

Plošná chemická analýza byla opět provedena ve dvou oblastech vzorku. V levé horní části (Obr. 39) a ve střeně části vzorku (Obr. 40)

V levé horní části je patrné, že ve středu zrn nejvíc obsažen *Nb* a hranicích dochází k výrazné segregaci *Cr* a pak *Ti*. Segregace *Cr* a *Ti* na hranicích zrn je způsobena jejich vyšší difúzní rychlostí v těchto oblastech. O *Cr* je známo, že má tendenci k segregaci a při tuhnutí potřebuje čas pro dosažení termodynamické rovnováhy. Jelikož má *Nb* vyšší povrchovou energii, a *Ti* a *Cr*, mají nižší povrchovou energii, tudíž pokrývají mezifázové rozhraní. Tento proces minimalizuje celkovou energii a přibližuje slitinu k rovnovážnému stavu. V oblasti *Ti* a *Cr* pozorujeme též přítomnost *O*, co nám značí oxidaci těchto prvků. Výsledky plošné analýzy jsou uvedeny v tabulce (Tab. 10).

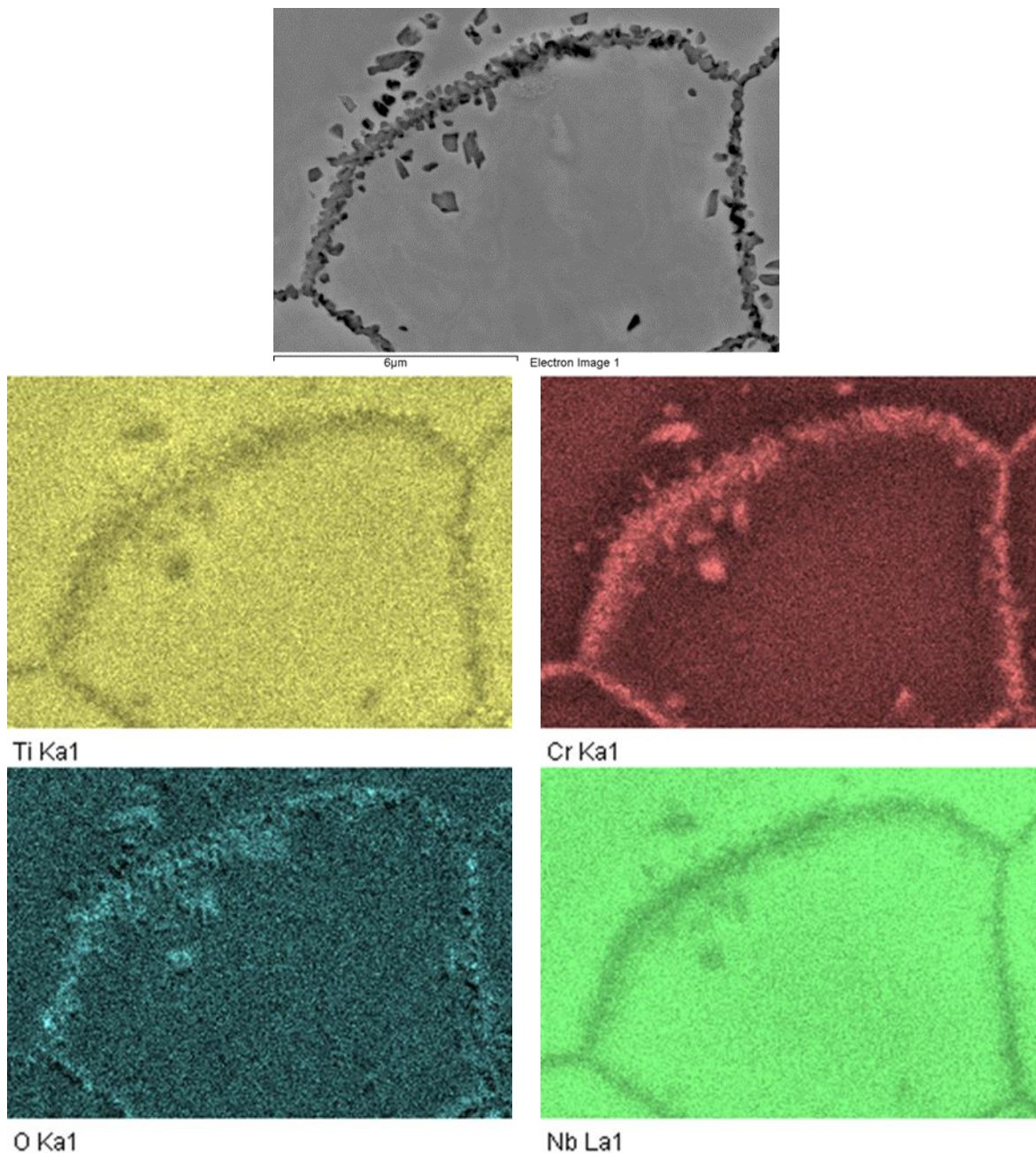


Obr. 39 – Plošná chemická analýza levé horní části vzorku č. 15

Tab. 10 – Výsledky plošné analýzy levé horní části vzorku č. 15

	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Nb [hm. %]
Podíl v hm. %	4,35	24,74	19,23	51,68

Z plošné analýzy ve střední části vzorku (Obr. 40) se opět ukazuje, že uvnitř zrn je nejvyšší obsah *Nb*, zatímco na hranicích zrn dochází k výrazné segregaci *Cr*, stejně jako ve vrchní části. *Ti* zůstává uvnitř zrn a pouze v několika málo oblastech difunduje k hranicím zrn. Mechanismus segregace a snaha o dosažení rovnovážného stavu jsou stejné. Výsledky plošné chemické analýzy jsou uvedeny v tabulce (Tab. 11).



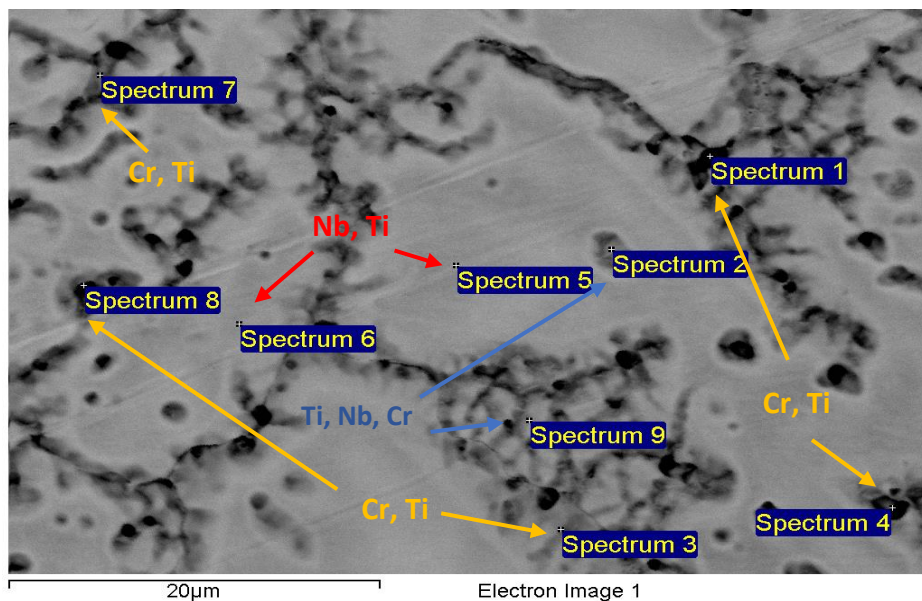
Obr. 40 – Plošná chemická analýza střední části vzorku

Tab. 101 – Výsledky plošné chemické analýzy střední části vzorku č. 15

	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Nb [hm. %]
Podíl v hm. %	4,69	25,69	19,00	50,62

Bodová chemická analýza byla provedena ve vrchní (Obr. 41) a střední části (Obr. 42) vzorku č. 15. (Obr. 38), výsledky jsou shrnuty v tabulkách (Tab. 12 a 13).

Ve vrchní části vzorku byla provedena analýza na 9 místech. Světlé oblasti nacházejících se uvnitř zrn (Spektra č. 5 a 6) jsou bohaté na *Nb*, méně pak na *Ti* a nejméně na *Cr*. Nejtmavší oblasti nanášející se po hranicích zrn, došlo k výrazné segregaci *Cr* a *Ti* (Spektra č. 1, 4 a 8), tyto oblasti jsou nejvíc ochuzeny o *Nb*. Šedé oblasti segregace po hranicích a uvnitř zrn (Spektra č. 3 a 7) mají vyšší obsah *Cr*, *Ti* než je jmenovité chemické složení. Šedé oblasti (Spektrum 2 a 8) se nejvíce blíží jmenovitému ekvatomárnímu složení. Výsledky bodové analýzy jsou shrnuté v tabulce (Tab. 12).

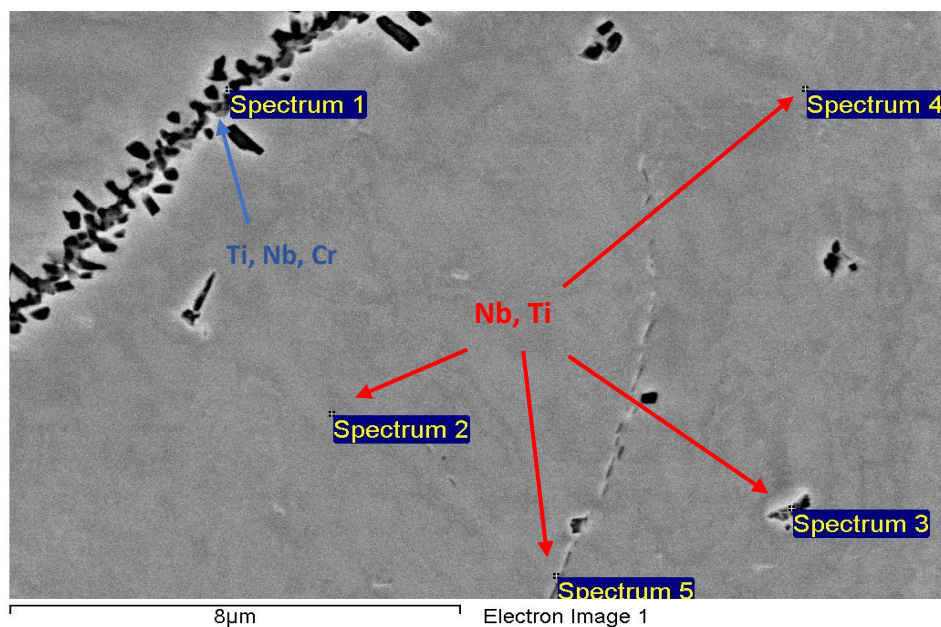


Obr. 41 – Bodová chemická analýza vrchní části vzorku

Tab. 12 – Výsledky bodové chemické analýzy vzorku č.15 ve vrchní části

Spektrum	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Nb [hm. %]
1	2,20	32,77	34,21	30,83
2	5,06	25,47	22,36	47,11
3	3,23	28,52	29,81	38,44
4	1,84	31,72	34,82	31,62
5	4,36	24,28	16,31	55,05
6	4,20	23,84	14,80	57,15
7	3,45	29,81	31,55	35,19
8	7,53	32,48	31,36	28,63
9	4,16	25,62	22,02	48,20

Ve střední části vzorku byla analýza provedena v 5 místech (Obr. 42). Světlé oblasti (Spektra č. 2, 4 a 5) vykazují téměř stejné složení s nejvyšším podílem *Nb*, následovaným *Ti* a *Cr*. Obsah *Ti* se velmi blíží požadavku, je pouze o 0,2-0,6 hm.% vyšší. Obsah *Cr* je naopak o přibližně 6 hm. % nižší a *Nb* vyšší o 2-3 hm. % oproti požadavku. V tmavé oblasti (Spektrum 3) je obdobné chemické složení jako přešlých oblastech (Spektra 2, 4 a 5) jen obsah *Cr* je nižší. V další tmavé oblasti (Spektrum 1) je obsah *Nb* optimální, obsahy *Cr* a *Ti* jsou nižší oproti požadavku. Výsledky analýzy jsou uvedeny v tabulce (Tab. 13).



Obr. 42 – Bodová chemická analýza střední části vzorku č. 15

Tab. 13 – Výsledky bodové analýzy vzorku č.15 ve střední části

Spektrum	O [hm. %]	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Nb [hm. %]
1	5,21	22,39	25,03	47,37
2	3,73	25,66	19,58	51,04
3	5,76	26,55	16,42	51,27
4	3,46	25,90	19,85	50,78
5	4,09	25,60	19,56	50,75

Shrnutí chemické analýzy

Složení zkoumané slitiny po depozici DED a plošné chemické analýze je shrnuto v tabulce (Tab. 11). Získané složení u vzorků č. 10 a 15 je odlišné od jmenovitého chemického složení. Byla pozorována velká ztráta i variace v koncentraci Cr (4-7 hm.%), naopak přebytek a variace byly sledován u Nb (hm. %), koncentrace Ti (hm. %) ne nejvíce blížila jmenovitému složení. Velká variabilita byla zapříčiněna nemožností přesného zjištění koncentrací lehkých prvků jako C , O a nečistot, které byly detekovány pouze v koncentracích pod rozlišovací schopností detektoru.

Tab. 11 – shrnutí výsledků plošné chemické analýzy

	Ti [hm. %]	Cr [hm. %]	Nb [hm. %]
navrhnuté složení	24,8	27	48,2
Vz. 10 - spodní část	26	22	52
Vz. 10 - vrchní část	26	23	51
Vz. 15 - střední část	27	20	53
Vz. 15 - vrchní část	26	20	54

V tabulce (Tab. 12) jsou vypočteny termodynamické parametry zkoumaných vzorků. Z výsledků je patrný vliv změn chemického složení na jejich vlastnosti, které jsou stěžejní pro určení vhodnosti slitin do aplikací pro skladování vodíku. Z výsledků vyplývá, že hodnoty δ a δx poklesly a hodnota parametru Ω se zvýšila, což vede stále ke tvorbě tuhého roztoku s BCC mřížkou a velmi pravděpodobnou tvorbě intermetalik. Hodnoty VEC a ΔS_{mix} poklesly jen minimálně, což by mohlo vést k růstu teplot při desorpci vodíku. Hodnota negativní ΔH_{mix} se výrazně zvýšila což vede ke snížení termodynamické stability, horší homogenizaci a zhoršeným mechanickým vlastnostem.

Tab. 12 – shrnutí výsledků termodynamických parametrů

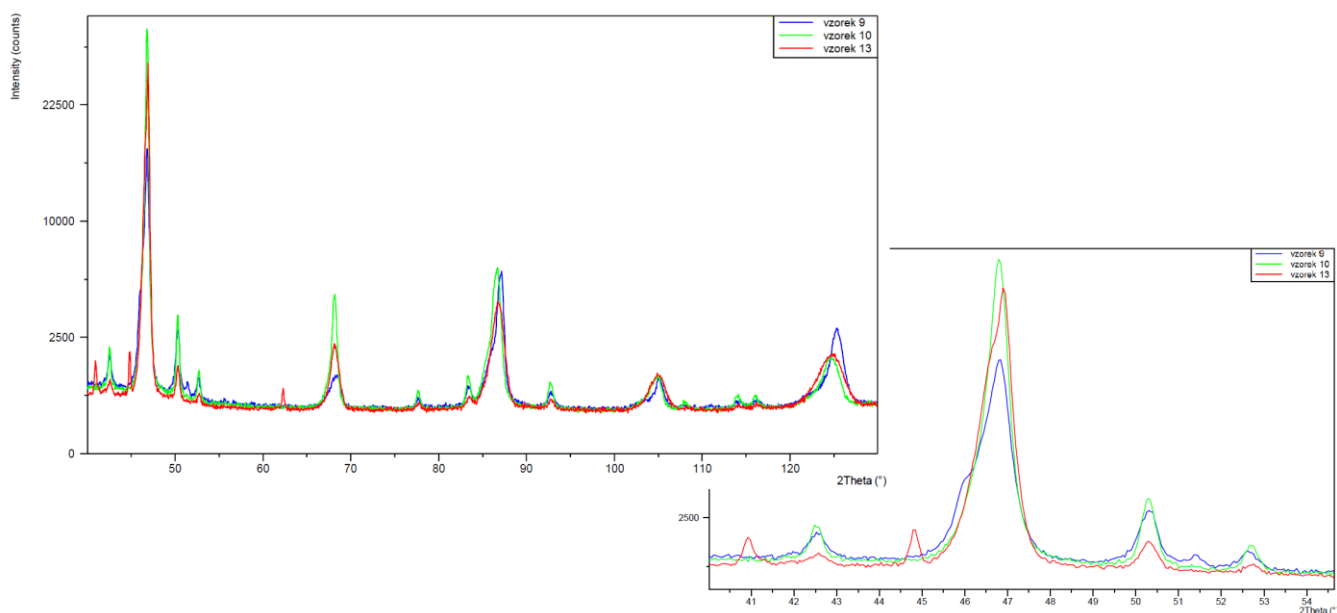
	δ [%]	δx [%]	VEC [-]	ΔS_{mix} [J/K]	ΔH_{mix} [J/mol]	Ω [-]
navrhnuté složení	6,77	3,07	5,00	9,13	-5322,67	3,93
Vz. 10 - spodní část	6,40	2,97	4,93	9,07	-4815,92	4,28
Vz. 10 - vrchní část	6,48	3,00	4,94	9,09	-4887,36	4,22
Vz. 15 - střední část	6,21	2,95	4,89	9,00	-4356,00	4,61
Vz. 15 - vrchní část	6,19	2,93	4,90	9,00	-4472,16	4,55

5.3.3 Rentgenová difrakční analýza fázového složení

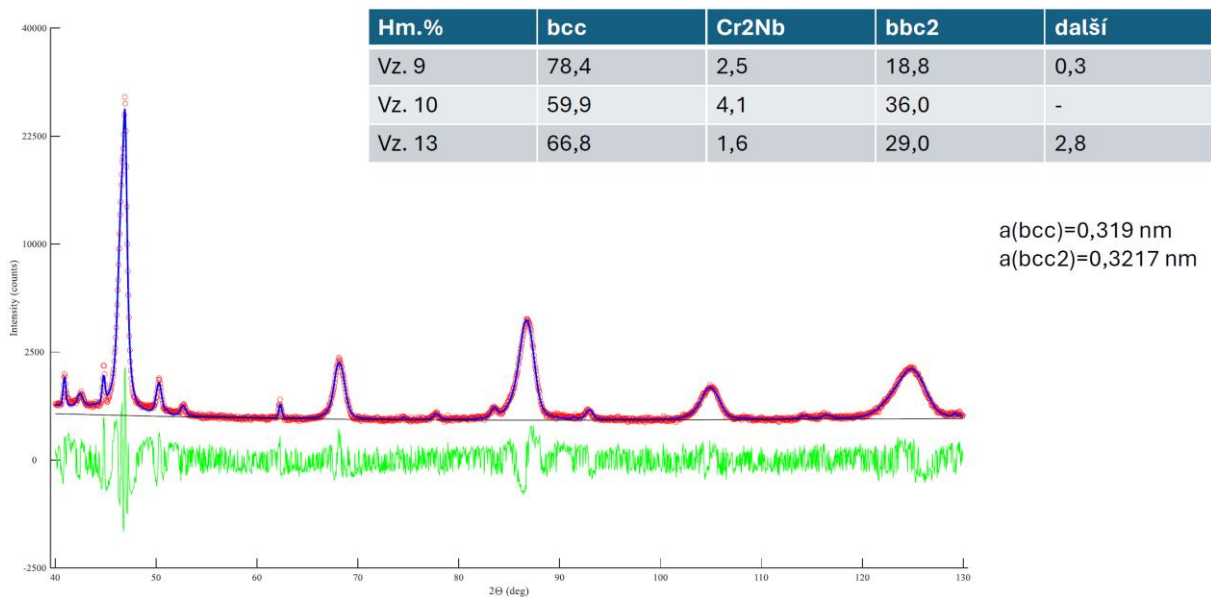
Na základě teoretických předpokladů a empirických metod jsme navrhli slitinu, která měla být jednofázová s BCC mřížkou. Avšak snímky mikrostrukturní analýzy ukazují výraznou segregaci Cr na hranicích zrn a postupnou segregaci titanu Ti, zatímco Nb zůstává uvnitř zrn. Tento jev naznačuje, že výsledná struktura slitiny není jednofázová, a tak byla provedena analýza fázového složení pro případné určení jiných fází.

Strukturní rentgenografie byla provedena ve spolupráci s Katedrou inženýrství pevných látek na JFI ČVUT v Praze. Pomocí RTG difrakčního měření bylo možné určit fázové složení vzorků č. 9, 10 a 13. Vlastní difrakční měření byla provedena za účelem charakterizace fázového složení na difraktometru *Empyrean (PANalytical)* s účinným pozičně citlivým detektorem 1Der s vysokým energetickým rozlišením.

Výsledky zpracování difraktogramů a kvantitativní fázové analýzy jsou uvedeny na následujících obrázcích (Obr. 37 a Obr. 44).



Obr. 37 – Difrakční záznam vzorků č.9,10 a 13



Obr. 44 – Výsledky kvantitativní fázové analýzy vzorků č. 9,10 a 13

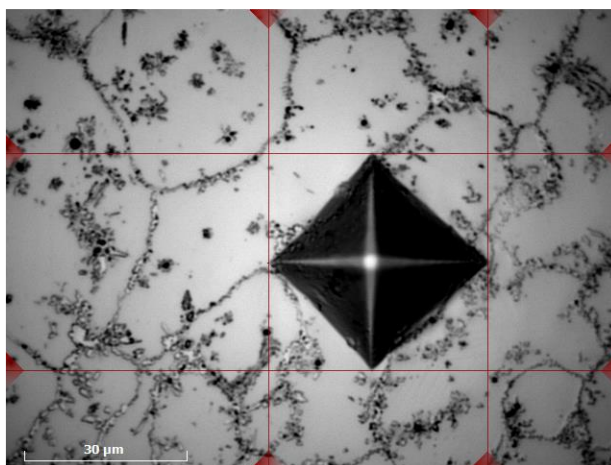
Naměřené hodnoty ukazují, že vzorky se strukturně výrazně neliší. Dominantní fází ve všech třech zkoumaných vzorcích je, jak bylo předpokládáno, struktura s kubickou prostorově středěnou mřížkou (BCC) s mřížkovým parametrem $a = 0,319 \text{ nm}$, další fází je opět BCC s mřížkovým parametrem $a = 0,327 \text{ nm}$. Vzorky také obsahují minoritní Lavesovu fází Cr_2Nb . U vzorků č. 9 a č. 13 byla zjištěna přítomnost oxidické fáze.

5.4 Analýza mechanických vlastností

Pro přibližný odhad mechanických vlastností bylo provedeno měření mikrotvrdoti na automatickém tvrdoměru Struers Duramin 40AC3 a nanotvrdoti na nanotvrdoměru NanoTest. Mikrotvrdot byla zkoumána na vzorcích č. 6 a 7 Františka Kalianka a na mém vzorku č. 15. Nanotvrdot byla zkoumána na vzorcích č. 7 a 15.

5.4.1 Zkouška mikrotvrdoti

Zkouška probíhala metodou dle Vickerse (HV) při dvou různých zatíženích: 1 *kgf* (HV1) a 0,5 *kgf* (HV0,5) po dobu 10 s, dle normy ČSN EN ISO 6507-1. Na všech vzorcích bylo provedeno 5 měření při zatížení 1 *kgf* (HV1) a 0,5 *kgf* (HV0,5). Dráha měření byla provedena po přímce se vzdáleností mezi jednotlivými vpichy 1 mm (Obr. 395). Dráha měření pokryla plnou výšku střední části vzorku. Hodnoty tvrdostí vzorků č. 6 a 7 a jejich směrodatných odchylek jsou uvedeny v tabulce (Tab. 13).

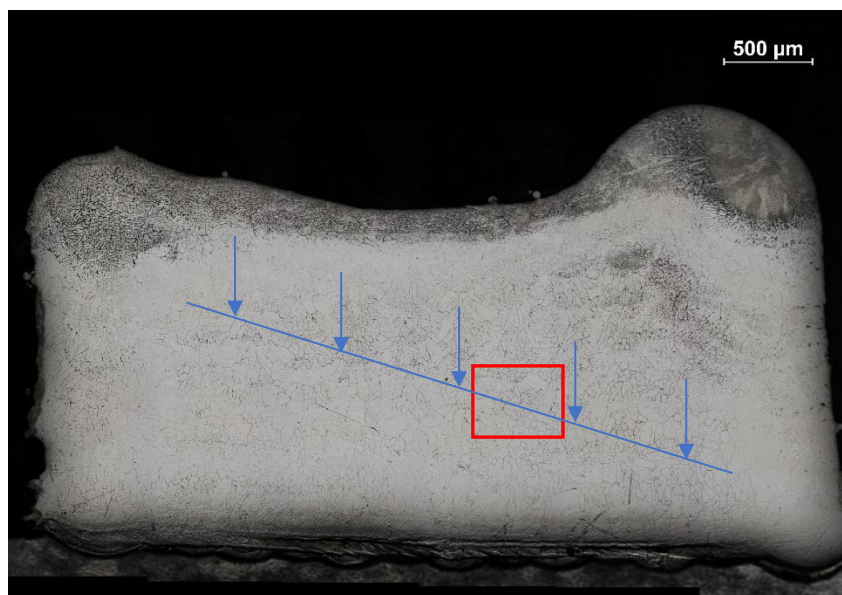


Obr. 395 – Dráha vpichů při měření mikrotvrdoti Obr. 386 – ukázka vpichů u vzorků č. 6 zatížením HV0,5

Tab. 13 – Výsledky měření mikrotvrdoti u vzorků č. 6 a 7

Číslo měření	Vzorek č. 6		Vzorek č. 7	
1	530 HV1	535 HV0,5	557 HV1	561 HV0,5
2	565 HV1	571 HV0,5	564 HV1	562 HV0,5
3	586 HV1	630 HV0,5	579 HV1	582 HV0,5
4	595 HV1	593 HV0,5	547 HV1	593 HV0,5
5	573 HV1	603 HV0,5	563 HV1	517 HV0,5
Výsledek	(567 ± 22,4) HV1	(586 ± 31,9) HV0,5	(562 ± 10,43) HV1	(563 ± 26,0) HV0,5

Měření mikrotvrdomosti u vzorku č. 15 probíhalo metodou dle Vickerse (HV) při zatížení: 0,5 kgf (HV0,5). Místa měření vidíme na obrázku (Obr. 407) a výsledky hodnot tvrdosti v tabulce (Tab. 14).



Obr. 407 – místa měření mikrotvrdomosti označeno šipkami, místa nanoindentace označeno červeným rámečkem

Tab. 14 – Výsledky měření mikrotvrdomosti u vzorku č. 15

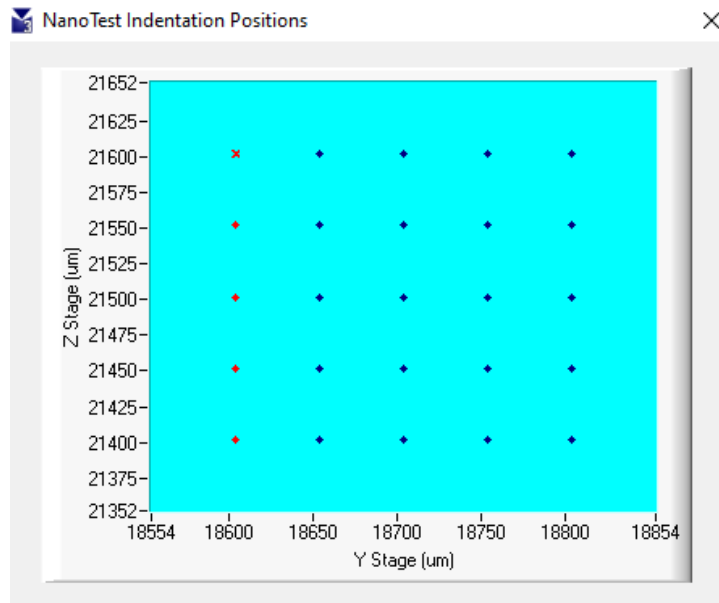
Číslo měření	Vzorek č. 15
1	495 HV0,5
2	493 HV0,5
3	494 HV0,5
4	492 HV0,5
5	493 HV0,5
Výsledek	(493 ± 1) HV0,5

Tab. 15 – Výsledky hodnot mikrotvrdomosti HV0,5 u vzorku č. 6,7 a 15

Mikrotvrdomost	Vzorek č. 6	Vzorek č. 7	Vzorek č. 15
Výsledek	(586 ± 31,9) HV0,5	(563 ± 26,0) HV0,5	(493 ± 1) HV0,5

5.4.2 Zkouška nanoindentace

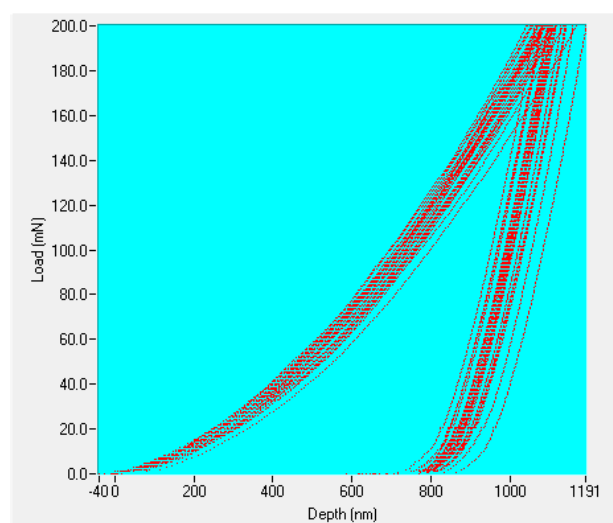
Zkouška nanoindentace byla provedena na zařízení NanoTest s rozsahem zatěžujících sil 1-500 mN . Byl použit indentor typu Berkovich, což je trojboký jehlan, který má stejný poměr hloubky a plochy. Pro zkoušku byla aplikována konstantní rychlost zatížení 0,625 mN/s . Pro zatěžování i odlehčování platila prodleva 10 s při maximálním zatížení 200 mN . Na každém vzorku bylo provedeno celkem 25 vpichů, v matici 5x5 a vzdálenost mezi jednotlivými vpichy byla 50 μm (Obr. 48).



Obr. 48– Strategie vpichů zkoušek nanoindentace

Vzorek č.7

Průběh zkoušky nanoindentace u vzorku č. 7 je znázorněný na obrázku (Obr. 49). Výsledky zkoušky jsou v tabulce (Tab. 16).



Obr. 49 – průběhy zkoušek nanoindenace u vzorku č. 7

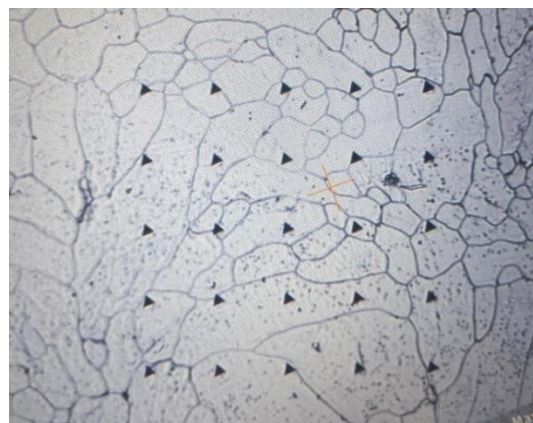
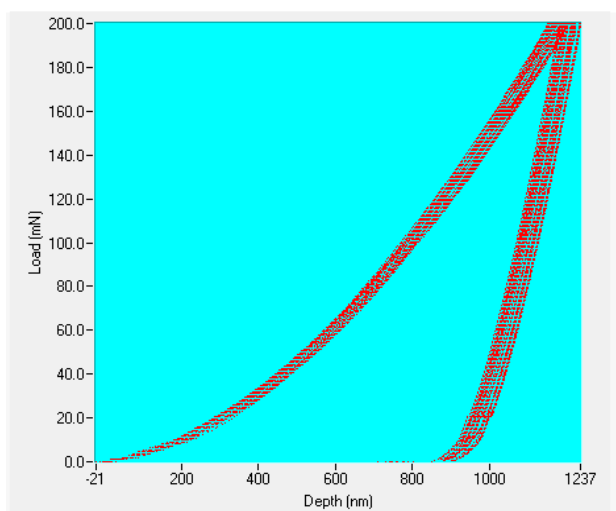
Tab. 16 – Výsledky zkoušek nanoindentace u vzorku č.7

Vzorek č.7					
Číslo měření	Maximální hloubka [nm]	Hloubka plastické deformace [nm]	Maximální zatížení [mN]	Nanotvrdost [GPa]	Redukovaný modul pružnosti E_r [GPa]
1 - 25	1062 - 1191	908 - 1042	200,02	5,52 - 7,14	144 - 159
Výsledek	1112 ± 27	962 ± 29	200,02 ± 0	6,42 ± 0,35	154 ± 3,4^a

a – modul pružnosti po korekci

Vzorek č. 15

Průběh zkoušky nanoindentace u vzorku č. 15 je znázorněn na obrázku (Obr. 420). Strategie vpichu jednotlivých zkoušek vzorku je znázorněná na obrázku (Obr. 411). Výsledky zkoušky jsou v tabulce (Tab. 17).



Obr. 420 – průběhy zkoušek nanoindentace u vzorku č. 15

Obr. 411 – ukázka vpichů zkoušek nanoindentace ve vzorku č. 15

Tab. 17 – Výsledky zkoušek nanoindentace u vzorku č.15

Vzorek č.15					
Číslo měření	Maximální hloubka [nm]	Hloubka plastické deformace [nm]	Maximální zatížení [mN]	Nanotvrdost [GPa]	Redukovaný modul pružnosti E_r [GPa]
1 - 25	1181 - 1237	1027 - 1084	200,02	5,12 – 5,67	133 - 143
Výsledek	1209 ± 17	1056 ± 18	200,02 ± 0	5,38 ± 0,17	138 ± 2,5^a

a – modul pružnosti po korekci

Z výsledků je patrné, že vliv parametrů při tisku vzorků je zásadní na mechanické vlastnosti.

Shrnutí výsledků mechanických zkoušek

Cílem těchto zkoušek bylo zjistit vliv různých parametrů tisku na mechanické vlastnosti. V následující tabulce (Tab. 21) jsou porovnány hodnoty mechanických vlastností odlitku slitinového prášku z předchozí práce, s hodnotami zkoušených vzorků č. 7 a 15.

Tab. 21 – Porovnání výsledků zkoušek nanoindentace

	Nanotvrdost [GPa]	Redukovaný modul pružnosti E_r [GPa]
odlitek	5,66 ± 0,31	143 ± 3,8
vz. č. 7	6,42 ± 0,35	154 ± 3,4
vz. č. 15	5,38 ± 0,17	138 ± 2,5

5.5 Shrnutí a Diskuse

Dosud bylo provedeno jen omezené množství studií zabývajících se výrobou víceprvkových slitin z prášku čistých kovů pomocí metody DED. Tato metoda se ukazuje jako atraktivní pro výrobu slitin obsahujících kovové hydridy pro skladování vodíku, protože nabízí tvarovou volnost tištěných výrobků a vysokou rychlost chlazení (10^3 – 10^6 K/s), což vede k tvorbě metastabilních fází, homogennímu složení, potlačení segregace a omezení limitů rozpustnosti [103]. Na základě našich výsledků však víme, že parametry tisku mají velký vliv na výslednou strukturu, chemické složení a mechanické vlastnosti.

Oproti vzorkům Ing. Františka Kalianka [4], jsme dosáhli lepší tvarové stability, rovnoměrnějšího odvodu tepla a vhodnější mikrostruktury. K této změně došlo díky použití titanové podložky místo ocelové, a další optimalizaci parametrů při tisku vzorků. Díky Ti podložce došlo k lepšímu natavení prvních vrstev a vedlo k lepšímu odvodu tepla. Díky optimalizaci byla zvýšena energetická hustota laseru. Vzorky vykazovaly podobnou mikrostrukturu, tedy dendritickou, s primárními zrny a výraznou segregací. Pouze u vzorků č. 11–13 došlo k horšímu protavení jednotlivých vrstev, vzniku studených spojů a dutin. U vzorků č. 14–16 vedla vyšší rychlost tuhnutí k jemnější dendritické struktuře a díky lepšímu odvodu tepla ke tvorbě polyedrických zrn. Chemické složení nově tištěných vzorků se lišilo nižším obsahem Cr, což mohlo být změnou parametrů tisku a také oxidací Cr ve slitinovém prášku kvůli delšímu skladování prášku (1 rok).

Z teorie rovnováhy fázového rozhraní víme, že u vícefázových struktur způsob vyloučení sekundárních fází určuje vzájemný poměr měrných energií hranic. Nb má vyšší povrchovou energii v tekuté i tuhé fázi než Ti a Cr. Díky nižší energii rozhraní mají Ti a Cr tendenci pokrývat mezifázové rozhraní. Na hranicích zrn pak převážně fáze Nb tvoří souvislé sítě. Tento proces minimalizuje energii rozhraní a snižuje celkovou entalpii soustavy, čímž se slitina přibližuje k rovnovážnému stavu. Dalším důvodem segregace Cr a Ti na hranicích zrn je jejich vyšší difúzní rychlostí v těchto oblastech.

Na základě teoretických předpokladů a empirických výpočtů měla naše navržená slitina tvořit jednofázový tuhý roztok s BCC mřížkou. Pozorovaná segregace však vedla k provedení RTG difrakční analýzy fázového složení, která odhalila kromě dominantní BCC fáze i Lavesovu fázi Cr_2Nb .

Složení zkoumané slitiny po depozici DED a plošné chemické analýze je shrnuto v tabulce (Tab. 11). Získané složení u vzorků č. 10 a 15 je odlišné od jmenovitého chemického složení. Byla pozorována velká ztráta i variace v koncentraci Cr (4–7 hm.%), naopak přebytek a variace byly sledovány u Nb (hm. %), koncentrace Ti (hm. %) se nejvíce blížila jmenovitému složení. Velká variabilita byla zapříčiněna nemožností přesného zjištění koncentrací lehkých prvků jako C, O a nečistot, které byly detekovány pouze v koncentracích pod rozlišovací schopností detektoru.

Z důvodu odlišného chemického složení od jmenovitého byly u analyzovaných vzorků přepočítány termodynamické parametry, aby se zjistil jejich vliv pro skladování vodíku. Výsledky jsou shrnuty v tabulce (Tab. 15) a je z nich patrné, že tyto parametry významně ovlivňují výsledné vlastnosti jednotlivých vzorků.

Z RTG analýzy bylo zjištěno, že dominantní fází ve všech třech zkoumaných vzorcích je struktura s kubickou prostorově středěnou mřížkou (BCC) s mřížkovým parametrem $a = 0,319 \text{ nm}$, další fází je opět BCC s mřížkovým parametrem $a = 0,327 \text{ nm}$. Vzorky také obsahují minoritní Lavesovu fází Cr_2Nb . U vzorků č. 9 a č. 13 byla zjištěna přítomnost oxidické fáze.

S ohledem na možné použití materiálů pro skladování vodíku i jako strukturních prvků a zjištění vlivu změn parametrů tisku na mechanické vlastnosti byly provedeny zkoušky mikrotvrdosti a nanoindentace k určení tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti vzorků. Byl porovnán odlitý polotovar slitinového prášku se vzorky č. 6 a 7 a námi vytištěným vzorkem č. 15. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 21. Vzhledem k segregaci Cr a Ti na hranicích zrn tato segregace pravděpodobně vede ke zhoršení houževnatosti bez odpovídajícího zvýšení pevnosti, což se projevilo zkřehnutím u tištěných vzorků.

Pro účely „navodíkování“ byly vytištěny větší vzorky č. 17 a 18. Vzorek č. 18 okamžitě po tisku při další manipulaci prasknul kvůli velkému vnitřnímu napětí. Vzorek č. 17 po odříznutí z podložky a metalografické přípravě zrelaxoval a popraskal v celém svém objemu, ze stejného důvodu jako vzorek č. 18. Kvůli této skutečnosti nebylo možné tento vzorek „navodíkovat“ pomocí elektrochemického sycení (elektrolýzy), protože by jej nešlo upnout do zařízení. Tento vzorek by však bylo možné „navodíkovat“ pomocí plynné syntézy za působení plynného vodíku, což však bylo nad rámec časových možností této práce.

Závěr

V této diplomové práci jsem se zabýval studiem středněentropické slitiny TiNbCr a její možnosti použití pro skladování vodíku v pevné fázi pomocí chemisorpce, tedy navázání volného vodíku na kovový prvek za zvýšeného tlaku, který by bylo možné pak za mírně zvýšených teplot uvolnit. Navázal jsem na diplomovou práci Ing. Františka Kalianka [4], který studium této slitiny začal. Mým cílem bylo na základě jeho závěrů ověřit, zda je tato slitina pro tento účel vhodná, a dále rozvinout jeho experimentální část.

V teoretické části jsem se věnoval problematice důležitosti tohoto druhu skladování a současným metodám výroby vodíku. Zaměřil jsem se také na důkladné pochopení problematiky návrhu slitin pro skladování vodíku, jejich požadované vlastnosti a způsob výroby. Na základě teorie návrhu těchto slitin jsem došel ke dvěma přístupům: empirickému a semi-empirickému. Kvůli náročnosti výpočtu termodynamických vlastností takových slitin se často používají semi-empirické přístupy a pokročilé výpočetní metody, jako CALPHAD nebo strojové učení. Z důvodu omezených prostředků jsem však musel zvolit empirickou metodu.

Úspěšně byly vytištěny vzorky č. 11–16, na kterých byla provedena makrostrukturní a mikrostrukturní analýza pomocí světelné mikroskopie. Na vzorku č. 15 byla provedena mikrostrukturní analýza pomocí elektronové mikroskopie s doplňkovou bodovou a plošnou chemickou analýzou. U vzorků č. 9, 10 a 13 byla provedena RTG difrakční analýza pro určení fázového složení. Pro zjištění mechanických vlastností byla provedena zkouška mikrotvrdosti u vzorků č. 6, 7 a 15. Zkouška nanoindentace pro určení nanotvrdosti a redukovaného modulu pružnosti byla provedena u odlitku a vzorků č. 7 a 15.

Na základě těchto pozorování bylo oproti vzorkům z předchozí práce zjištěno následující:

- Použití titanové podložky vedlo k lepšímu odvodu tepla.
- Snížením rychlosti tisku a průtoku prášku tryskou se dosáhlo lepší tvarové stability a rovnoměrnější teploty na povrchu vzorků.
- Mikrostruktura vzorků č. 13–16 obsahuje:
 - Převážně primární zrna s jemnozrnnou dendritickou strukturou.
 - Polyedrická zrna z důvodu lepšího odvodu tepla v jádře vzorku.
 - Viditelné bazénky (melt pools).
- Vzorky stále vykazují výraznou segregaci Cr a Ti na hranicích zrn.
- Uvnitř zrn zůstává Nb v přibližně ekvatomárním složení.
- Zjištěná nanotvrdost $5,38 \pm 0,17 \text{ GPa}$ a redukovaný model pružnosti $E_r = 138 \pm 2,5 \text{ GPa}$ u vzorku č.15, jsou nižší než hodnoty naměřené u vzorku č. 7 a odlitku

Kvůli naměřenému rozdílnému chemickému složení u vzorků č. 10 a 15 oproti nominálnímu složení byl proveden výpočet termodynamických parametrů dle Hume-Rotheryho pravidel pro zjištění vlivu této skutečnosti na vlastnosti pro skladování vodíku. Nejvýznamnější vliv měla zvýšená hodnota směšovací entalpie ΔH_{mix} , což vede ke snížení termodynamické stability, horší homogenizaci a zhoršeným mechanickým vlastnostem. Ostatní hodnoty se změnily jen mírně a neměly zásadní vliv na změnu vlastností.

Doporučení

Stanovení složení slitin, které tvoří pouze jednu fázi, je zásadní pro vývoj materiálů s optimálními vlastnostmi pro skladování vodíku.

Metody jako CALPHAD, DFT a strojové učení umožňují zúžení možných kompozic slitin na základě termodynamických vlastností a již provedených experimentů. Kombinace těchto metod představuje nadějný směr pro vývoj materiálů s vysokou kapacitou skladování vodíku. Pro naše aplikace jsou zásadní zejména empirická metoda a metoda CALPHAD. Empirická metoda, ač jednoduchá a přímočará, má omezenou prediktivní schopnost. Budoucnost návrhu slitin pro skladování vodíku leží ve využití termodynamicky konzistentnějších přístupů, které budou brát v úvahu i entalpie vzniku jiných „konkurenčních“ fází. To umožní snížení počtu nutných experimentů a přinese lepší porozumění termodynamickým vlastnostem slitin.

Z chemické analýzy vyplývá, že dochází ke ztrátě Cr a výrazné segregaci Cr a Ti na hranicích zrn. Pro dosažení přesnějšího složení výsledných vzorků by mohlo být užitečné použití samostatných zásobníků pro čisté prvky jednotlivých složek slitiny a jejich kalibrace. Pro potlačení ztráty Cr v důsledku odpařování a současně potlačení segregace by bylo vhodné využití chlazené podložky nebo jiného způsobu chlazení vzorku.

Prodloužení časových prodlev mezi jednotlivými vrstvami může mít také pozitivní vliv na mikrostrukturu materiálu, protože umožňuje hlubší ochlazení a vytvoření většího tepelného gradientu. Při této změně však musíme být velmi opatrní a nastavovat ji po malých inkrementech (přibližně kolem 1 sekundy). Další možností ke snížení vneseného tepla by byla změna složení vzorku se zaměřením na snížení exotermické reakce způsobené zápornou směšovací entalpií prvků slitiny.

Použitá literatura

- [1] M. Losertová, *Vodíkové Hospodářství*, VŠB-TUO. Ostrava, Czech Republic, 2010.
- [2] F. Yang *et al.*, “Recent progress on the development of high entropy alloys (HEAs) for solid hydrogen storage: A review”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 47, č. 21, s. 11236–11249, mar. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.141.
- [3] “DOE Technical Targets for Onboard Hydrogen Storage for Light-Duty Vehicles”, Energy.gov. Cit: 14. máj 2024. [Online]. Available at: <https://www.energy.gov/eere/fuelcells/doe-technical-targets-onboard-hydrogen-storage-light-duty-vehicles>
- [4] F. Kalianko, “Návrh slitiny vhodné pro skladování vodíku v pevné fázi a optimalizace parametrů výroby”, jan. 2024, Cit: 02. máj 2024. [Online]. Available at: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/113445>
- [5] F. D. C. Garcia Filho, R. O. Ritchie, M. A. Meyers, a S. N. Monteiro, “Cantor-derived medium-entropy alloys: bridging the gap between traditional metallic and high-entropy alloys”, *J. Mater. Res. Technol.*, roč. 17, s. 1868–1895, mar. 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.01.118.
- [6] Y. Zhou, D. Zhou, X. Jin, L. Zhang, X. Du, a B. Li, “Design of non-equiatomic medium-entropy alloys”, *Sci. Rep.*, roč. 8, č. 1, s. 1236, jan. 2018, doi: 10.1038/s41598-018-19449-0.
- [7] P. Tichý, “Ve zkratce”, Česká vodíková technologická platforma. Cit: 12. máj 2024. [Online]. Available at: https://www.hytep.cz/o-vodiku/ve-zkratce?fbclid=IwAR2CC9vJIIAq8VCZJ1E0ZCL954OQ7qeffSyJXGHvWoDczMwduriFG_LHyXk
- [8] P. Dobeš, “Současnost a budoucnost vodíku v elektroenergetice a mobilitě”, jún. 2021, Cit: 30. máj 2024. [Online]. Available at: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/94956>
- [9] M. Tkáč a K. Stehlík, “Centrální výroba vodíku”, *Chem. Listy*, roč. 111, č. 2, Art. č. 2, feb. 2017.
- [10] R. Lan, J. T. S. Irvine, a S. Tao, “Ammonia and related chemicals as potential indirect hydrogen storage materials”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 37, č. 2, s. 1482–1494, jan. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.10.004.
- [11] K. L. Lim, H. Kazemian, Z. Yaakob, a W. R. W. Daud, “Solid-state Materials and Methods for Hydrogen Storage: A Critical Review”, *Chem. Eng. Technol.*, roč. 33, č. 2, s. 213–226, 2010, doi: 10.1002/ceat.200900376.
- [12] P. Prachi R., W. Mahesh M., a G. Aneesh C., “A Review on Solid State Hydrogen Storage Material”, *Adv. Energy Power*, roč. 4, č. 2, s. 11–22, jún. 2016, doi: 10.13189/aep.2016.040202.
- [13] E. Boateng a A. Chen, “Recent advances in nanomaterial-based solid-state hydrogen storage”, *Mater. Today Adv.*, roč. 6, s. 100022, jún. 2020, doi: 10.1016/j.mtadv.2019.100022.
- [14] Autofakta.cz, “Vodík na silnicích | 3 pól - Magazín plný pozitivní energie”. Cit: 12. máj 2024. [Online]. Available at: <https://www.3pol.cz/cz/rubriky/obnovitelne-zdroje/1035-vodik-na-silnicich>
- [15] F. Marques, M. Balcerzak, F. Winkelmann, G. Zepon, a M. Felderhoff, “Review and outlook on high-entropy alloys for hydrogen storage”, *Energy Environ. Sci.*, roč. 14, č. 10, s. 5191–5227, okt. 2021, doi: 10.1039/D1EE01543E.
- [16] *High-Entropy Alloys*. Cit: 12. máj 2024. [Online]. Available at: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-27013-5>
- [17] D. B. Miracle a O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts”, *Acta Mater.*, roč. 122, s. 448–511, jan. 2017, doi: 10.1016/j.actamat.2016.08.081.
- [18] B. S. Murty, J.-W. Yeh, a S. Ranganathan, “High-Entropy Alloy Solid Solutions”, 2014, s. 91–118. doi: 10.1016/B978-0-12-800251-3.00006-7.
- [19] Y. Zhang, X. Yang, a P. K. Liaw, “Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys”, *JOM*, roč. 64, č. 7, s. 830–838, júl. 2012, doi: 10.1007/s11837-012-0366-5.
- [20] Y. Zhang *et al.*, “Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys”, *MRS Commun.*, roč. 4, č. 2, s. 57–62, jún. 2014, doi: 10.1557/mrc.2014.11.

- [21] Y. T. Ge, "Characterisation of pressure-concentration-temperature profiles for metal hydride hydrogen storage alloys with model development", *Energy Storage*, roč. 6, č. 1, s. e504, 2024, doi: 10.1002/est2.504.
- [22] N. Klopčič, I. Grimmer, F. Winkler, M. Sartory, a A. Trattner, "A review on metal hydride materials for hydrogen storage", *J. Energy Storage*, roč. 72, s. 108456, nov. 2023, doi: 10.1016/j.est.2023.108456.
- [23] X. Yang a Y. Zhang, "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys", *Mater. Chem. Phys.*, roč. 132, č. 2, s. 233–238, feb. 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [24] "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". Cit: 12. máj 2024. [Online]. Available at: https://www.jstage.jst.go.jp/article/matertrans/46/12/46_12_2817/_article
- [25] R. Floriano *et al.*, "Hydrogen storage properties of new A3B2-type TiZrNbCrFe high-entropy alloy", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 46, č. 46, s. 23757–23766, júl. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.04.181.
- [26] "CALPHAD Methodology", Thermo-Calc Software. Cit: 12. máj 2024. [Online]. Available at: <https://thermocalc.com/about-us/methodology/the-calphad-methodology/>
- [27] *CALPHAD: Calculation of Phase Diagrams - A Comprehensive Guide*, roč. 1. v Pergamon Materials Series, vol. 1. Elsevier, 1998. doi: 10.1016/S1470-1804(98)X8001-6.
- [28] E. P. George, D. Raabe, a R. O. Ritchie, "High-entropy alloys", *Nat. Rev. Mater.*, roč. 4, č. 8, s. 515–534, aug. 2019, doi: 10.1038/s41578-019-0121-4.
- [29] R. B. Strozi, D. R. Leiva, J. Huot, W. J. Botta, a G. Zepon, "Synthesis and hydrogen storage behavior of Mg–V–Al–Cr–Ni high entropy alloys", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 46, č. 2, s. 2351–2361, jan. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.10.106.
- [30] E. I. Epelle *et al.*, "A comprehensive review of hydrogen production and storage: A focus on the role of nanomaterials", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 47, č. 47, s. 20398–20431, jún. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.04.227.
- [31] M. Witman *et al.*, "Data-Driven Discovery and Synthesis of High Entropy Alloy Hydrides with Targeted Thermodynamic Stability", *Chem. Mater.*, roč. 33, č. 11, s. 4067–4076, jún. 2021, doi: 10.1021/acs.chemmater.1c00647.
- [32] F.-X. Coudert, "Materials Databases: The Need for Open, Interoperable Databases with Standardized Data and Rich Metadata", *Adv. Theory Simul.*, roč. 2, č. 11, s. 1900131, 2019, doi: 10.1002/adts.201900131.
- [33] K. Edalati, H. Shao, H. Emami, H. Iwaoka, E. Akiba, a Z. Horita, "Activation of titanium-vanadium alloy for hydrogen storage by introduction of nanograins and edge dislocations using high-pressure torsion", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 41, č. 21, s. 8917–8924, jún. 2016, doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.03.146.
- [34] K. Edalati a Z. Horita, "A review on high-pressure torsion (HPT) from 1935 to 1988", *Mater. Sci. Eng. A*, roč. 652, s. 325–352, jan. 2016, doi: 10.1016/j.msea.2015.11.074.
- [35] I. Kuncce, M. Polanski, a J. Bystrzycki, "Microstructure and hydrogen storage properties of a TiZrNbMoV high entropy alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS)", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 39, č. 18, s. 9904–9910, jún. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.067.
- [36] G. Faraji, H. S. Kim, a H. T. Kashi, "Chapter 9 - Applications of Ultrafine-Grained and Nanograined Metals", v *Severe Plastic Deformation*, G. Faraji, H. S. Kim, a H. T. Kashi, Ed., Elsevier, 2018, s. 275–306. doi: 10.1016/B978-0-12-813518-1.00009-6.
- [37] J.-S. Lim, W.-J. Oh, C.-M. Lee, a D.-H. Kim, "Selection of effective manufacturing conditions for directed energy deposition process using machine learning methods", *Sci. Rep.*, roč. 11, č. 1, s. 24169, dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-03622-z.
- [38] A. Antolak-Dudka *et al.*, "Static and Dynamic Loading Behavior of Ti6Al4V Honeycomb Structures Manufactured by Laser Engineered Net Shaping (LENSTM) Technology", *Materials*, roč. 12, č. 8, Art. č. 8, jan. 2019, doi: 10.3390/ma12081225.

- [39] J. Montero, C. Zlotea, G. Ek, J.-C. Crivello, L. Laversenne, a M. Sahlberg, "TiVZrNb Multi-Principal-Element Alloy: Synthesis Optimization, Structural, and Hydrogen Sorption Properties", *Molecules*, roč. 24, č. 15, Art. č. 15, jan. 2019, doi: 10.3390/molecules24152799.
- [40] G. Sandrock, "A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view", *J. Alloys Compd.*, roč. 293–295, s. 877–888, dec. 1999, doi: 10.1016/S0925-8388(99)00384-9.
- [41] A. Trattner, M. Höglinger, M.-G. Macherhammer, a M. Sartory, "Renewable Hydrogen: Modular Concepts from Production over Storage to the Consumer", *Chem. Ing. Tech.*, roč. 93, č. 4, s. 706–716, 2021, doi: 10.1002/cite.202000197.
- [42] J. O. Abe, A. P. I. Popoola, E. Ajenifuja, a O. M. Popoola, "Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 44, č. 29, s. 15072–15086, jún. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.068.
- [43] B. P. Tarasov *et al.*, "Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 46, č. 25, s. 13647–13657, apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.
- [44] G. D. Sandrock a P. D. Goodell, "Cyclic life of metal hydrides with impure hydrogen: Overview and engineering considerations", *J. Common Met.*, roč. 104, č. 1, s. 159–173, dec. 1984, doi: 10.1016/0022-5088(84)90452-1.
- [45] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, a M. Hirscher, "Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 32, č. 9, s. 1121–1140, jún. 2007, doi: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- [46] H. Wu, "Strategies for the Improvement of the Hydrogen Storage Properties of Metal Hydride Materials", *ChemPhysChem*, roč. 9, č. 15, s. 2157–2162, 2008, doi: 10.1002/cphc.200800498.
- [47] J. Lang a J. Huot, "A new approach to the processing of metal hydrides", *J. Alloys Compd.*, roč. 509, č. 3, s. L18–L22, jan. 2011, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.09.173.
- [48] H. Shao, L. He, H. Lin, a H.-W. Li, "Progress and Trends in Magnesium-Based Materials for Energy-Storage Research: A Review", *Energy Technol.*, roč. 6, č. 3, s. 445–458, 2018, doi: 10.1002/ente.201700401.
- [49] Y. Wang a Y. Wang, "Recent advances in additive-enhanced magnesium hydride for hydrogen storage", *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, roč. 27, č. 1, s. 41–49, feb. 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.12.016.
- [50] V. A. Yartys *et al.*, "Magnesium based materials for hydrogen based energy storage: Past, present and future", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 44, č. 15, s. 7809–7859, mar. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.212.
- [51] E. Ulate-Kolitsky, B. Tougas, B. Neumann, C. Schade, a J. Huot, "First hydrogenation of mechanically processed TiFe-based alloy synthesized by gas atomization", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 46, č. 10, s. 7381–7389, feb. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.237.
- [52] G. K. Sujana, Z. Pan, H. Li, D. Liang, a N. Alam, "An overview on TiFe intermetallic for solid-state hydrogen storage: microstructure, hydrogenation and fabrication processes", *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, roč. 45, č. 5, s. 410–427, sep. 2020, doi: 10.1080/10408436.2019.1652143.
- [53] J. M. Bellosta von Colbe *et al.*, "Scale-up of milling in a 100 L device for processing of TiFeMn alloy for hydrogen storage applications: Procedure and characterization", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 44, č. 55, s. 29282–29290, nov. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.01.174.
- [54] P. Modi a K.-F. Aguey-Zinsou, "Titanium-iron-manganese (TiFe_{0.85}Mn_{0.15}) alloy for hydrogen storage: Reactivation upon oxidation", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 44, č. 31, s. 16757–16764, jún. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.005.
- [55] V. Kumar, P. Kumar, K. Takahashi, a P. Sharma, "Hydrogen adsorption studies of TiFe surfaces via 3-d transition metal substitution", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 47, č. 36, s. 16156–16164, apr. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.138.
- [56] J. O. Fadonougbo, K. B. Park, T.-W. Na, C.-S. Park, H.-K. Park, a W.-S. Ko, "An integrated computational and experimental method for predicting hydrogen plateau pressures of TiFe₁₋

- xMx-based room temperature hydrides”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 47, č. 40, s. 17673–17682, máj. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.03.240.
- [57] M. Au, F. Pourarian, S. Simizu, S. G. Sankar, a L. Zhang, “Electrochemical properties of TiMn2-type alloys ball-milled with nickel powder”, *J. Alloys Compd.*, roč. 223, č. 1, s. 1–5, máj. 1995, doi: 10.1016/0925-8388(94)01391-8.
- [58] T. Gamo, Y. Moriwaki, N. Yanagihara, T. Yamashita, a T. Iwaki, “Formation and properties of titanium-manganese alloy hydrides”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 10, č. 1, s. 39–47, jan. 1985, doi: 10.1016/0360-3199(85)90134-X.
- [59] J.-L. Bobet a B. Darriet, “Relationship between hydrogen sorption properties and crystallography for TiMn2 based alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 25, č. 8, s. 767–772, aug. 2000, doi: 10.1016/S0360-3199(99)00101-9.
- [60] H. Taizhong *et al.*, “Hydrogen absorption–desorption behavior of zirconium-substituting Ti–Mn based hydrogen storage alloys”, *Intermetallics*, roč. 12, č. 1, s. 91–96, jan. 2004, doi: 10.1016/j.intermet.2003.08.005.
- [61] C. Pohlmann, L. Röntzsch, F. Heubner, T. Weißgärber, a B. Kieback, “Solid-state hydrogen storage in Hydralloy–graphite composites”, *J. Power Sources*, roč. 231, s. 97–105, jún. 2013, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.12.044.
- [62] T. Huang, Z. Wu, G. Sun, a N. Xu, “Microstructure and hydrogen storage characteristics of TiMn2–XVX alloys”, *Intermetallics*, roč. 15, č. 4, s. 593–598, apr. 2007, doi: 10.1016/j.intermet.2006.10.035.
- [63] S. Suda, N. Kobayashi, a K. Yoshida, “Reaction kinetics of metal hydrides and their mixtures”, *J. Common Met.*, roč. 73, č. 1, s. 119–126, sep. 1980, doi: 10.1016/0022-5088(80)90350-1.
- [64] A. Kasimtsev, S. Yudin, a Y. Levinsky, “Calciothermic powders of rare metals and intermetallic compounds”, *Non-Ferr. Met.*, s. 31–50, dec. 2020, doi: 10.17580/nfm.2020.02.05.
- [65] E. M. Dematteis, J. Barale, M. Corno, A. Sciuillo, M. Baricco, a P. Rizzi, “Solid-State Hydrogen Storage Systems and the Relevance of a Gender Perspective”, *Energies*, roč. 14, č. 19, Art. č. 19, jan. 2021, doi: 10.3390/en14196158.
- [66] S. Chandra, P. Sharma, P. Muthukumar, a S. Sarma V Tatiparti, “Experimental hydrogen sorption study on a LaNi5-based 5 kg reactor with novel conical fins and water tubes and its numerical scale-up through a modular approach”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 48, č. 96, s. 37872–37885, dec. 2023, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.08.098.
- [67] P. Konik *et al.*, “Structure and hydrogenation features of mechanically activated LaNi5-type alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 46, č. 25, s. 13638–13646, apr. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.163.
- [68] H. Fujii, S. Munehiro, K. Fujii, a S. Orimo, “Effect of mechanical grinding under Ar and H2 atmospheres on structural and hydriding properties in LaNi5”, *J. Alloys Compd.*, roč. 330–332, s. 747–751, jan. 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01508-0.
- [69] G. Liang, J. Huot, a R. Schulz, “Hydrogen storage properties of the mechanically alloyed LaNi5-based materials”, *J. Alloys Compd.*, roč. 320, č. 1, s. 133–139, máj. 2001, doi: 10.1016/S0925-8388(01)00929-X.
- [70] L. Schlapbach, A. Seiler, H. C. Siegmann, T. V. Waldkirch, P. Zücher, a C. R. Brundle, “Self restoring of the active surface in LaNi5”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 4, č. 1, s. 21–28, jan. 1979, doi: 10.1016/0360-3199(79)90126-5.
- [71] V. K. Sharma a E. Anil Kumar, “Effect of measurement parameters on thermodynamic properties of La-based metal hydrides”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 39, č. 11, s. 5888–5898, apr. 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.01.174.
- [72] J.-M. Joubert, V. Paul-Boncour, F. Cuevas, J. Zhang, a M. Latroche, “LaNi5 related AB5 compounds: Structure, properties and applications”, *J. Alloys Compd.*, roč. 862, s. 158163, máj. 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.158163.
- [73] M. H. Mendelsohn, D. M. Gruen, a A. E. Dwight, “LaNi5-xAlx is a versatile alloy system for metal hydride applications”, *Nature*, roč. 269, č. 5623, s. 45–47, sep. 1977, doi: 10.1038/269045a0.

- [74] J. Chen, S. X. Dou, a H. K. Liu, "Effect of partial substitution of La with Ce, Pr and Nd on the properties of LaNi₅-based alloy electrodes", *J. Power Sources*, roč. 63, č. 2, s. 267–270, dec. 1996, doi: 10.1016/S0378-7753(96)02461-5.
- [75] J. M. B. von Colbe, M. Felderhoff, B. Bogdanović, F. Schüth, a C. Weidenthaler, "One-step direct synthesis of a Ti-doped sodium alanate hydrogen storage material", *Chem. Commun.*, č. 37, s. 4732–4734, sep. 2005, doi: 10.1039/B506502J.
- [76] A. Zaluska, L. Zaluski, a J. O. Ström-Olsen, "Structure, catalysis and atomic reactions on the nano-scale: a systematic approach to metal hydrides for hydrogen storage", *Appl. Phys. A*, roč. 72, č. 2, s. 157–165, feb. 2001, doi: 10.1007/s003390100783.
- [77] R. Guerrero-Ortiz, J. R. Tena-García, A. Flores-Jacobo, a K. Suárez-Alcántara, "From the can to the tank: NaAlH₄ from recycled aluminum", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 44, č. 36, s. 20183–20190, júl. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.06.033.
- [78] B. Bogdanović a M. Schwickardi, "Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials¹", *J. Alloys Compd.*, roč. 253–254, s. 1–9, máj. 1997, doi: 10.1016/S0925-8388(96)03049-6.
- [79] C. Milanese *et al.*, "Solid State Hydrogen Storage in Alanates and Alanate-Based Compounds: A Review", *Metals*, roč. 8, č. 8, Art. č. 8, aug. 2018, doi: 10.3390/met8080567.
- [80] PubChem, "Sodium aluminum hydride". Cit: 18. máj 2024. [Online]. Available at: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/26266>
- [81] F. Schüth, B. Bogdanović, a M. Felderhoff, "Light metal hydrides and complex hydrides for hydrogen storage", *Chem. Commun.*, č. 20, s. 2249–2258, okt. 2004, doi: 10.1039/B406522K.
- [82] B. Bogdanović, M. Felderhoff, A. Pommerin, F. Schüth, a N. Spielkamp, "Advanced Hydrogen-Storage Materials Based on Sc-, Ce-, and Pr-Doped NaAlH₄", *Adv. Mater.*, roč. 18, č. 9, s. 1198–1201, 2006, doi: 10.1002/adma.200501367.
- [83] X. Zhang, Y. Liu, Y. Pang, M. Gao, a H. Pan, "Significantly improved kinetics, reversibility and cycling stability for hydrogen storage in NaAlH₄ with the Ti-incorporated metal organic framework MIL-125(Ti)", *J. Mater. Chem. A*, roč. 2, č. 6, s. 1847–1854, jan. 2014, doi: 10.1039/C3TA14202G.
- [84] W. Zhang *et al.*, "Recent Development of Lithium Borohydride-Based Materials for Hydrogen Storage", *Adv. Energy Sustain. Res.*, roč. 2, č. 10, s. 2100073, 2021, doi: 10.1002/aesr.202100073.
- [85] H. C. Brown, Y. M. Choi, a S. Narasimhan, "Convenient procedure for the conversion of sodium borohydride into lithium borohydride in simple ether solvents", ACS Publications. Cit: 18. máj 2024. [Online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic50226a091>
- [86] O. Friedrichs *et al.*, "Direct synthesis of Li[BH₄] and Li[BD₄] from the elements", *Acta Mater.*, roč. 56, č. 5, s. 949–954, mar. 2008, doi: 10.1016/j.actamat.2007.10.055.
- [87] Z. Ding *et al.*, "LiBH₄ for hydrogen storage - New perspectives", *Nano Mater. Sci.*, roč. 2, č. 2, s. 109–119, jún. 2020, doi: 10.1016/j.nanoms.2019.09.003.
- [88] R. Singh, "Reversible chemical hydrogen storage in borohydrides via thermolysis and hydrolysis: Recent advances, challenges, and perspectives", *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 47, č. 62, s. 26549–26573, júl. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.022.
- [89] Z. Huang, Y. Wang, D. Wang, F. Yang, Z. Wu, a Z. Zhang, "Influence of transition metals Fe, Co, Ni, Cu and Ti on the dehydrogenation characteristics of LiBH₄: A first-principles investigation", *Comput. Theor. Chem.*, roč. 1133, s. 33–39, jún. 2018, doi: 10.1016/j.comptc.2018.04.017.
- [90] D. Ravnsbæk *et al.*, "A Series of Mixed-Metal Borohydrides", *Angew. Chem. Int. Ed.*, roč. 48, č. 36, s. 6659–6663, 2009, doi: 10.1002/anie.200903030.
- [91] B. Richter, D. B. Ravnsbæk, M. Sharma, A. Spyratou, H. Hagemann, a T. R. Jensen, "Fluoride substitution in LiBH₄; destabilization and decomposition", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, roč. 19, č. 44, s. 30157–30165, nov. 2017, doi: 10.1039/C7CP05565J.
- [92] M. Au *et al.*, "Stability and Reversibility of Lithium Borohydrides Doped by Metal Halides and Hydrides", *J. Phys. Chem. C*, roč. 112, č. 47, s. 18661–18671, nov. 2008, doi: 10.1021/jp8024304.

- [93] M. O. de Marco, Y. Li, H.-W. Li, K. Edalati, a R. Floriano, “Mechanical Synthesis and Hydrogen Storage Characterization of MgVCr and MgVTiCrFe High-Entropy Alloy”, *Adv. Eng. Mater.*, roč. 22, č. 2, s. 1901079, 2020, doi: 10.1002/adem.201901079.
- [94] J. Montero, G. Ek, M. Sahlberg, a C. Zlotea, “Improving the hydrogen cycling properties by Mg addition in Ti-V-Zr-Nb refractory high entropy alloy”, *Scr. Mater.*, roč. 194, s. 113699, mar. 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.113699.
- [95] S. K. Dewangan, V. K. Sharma, P. Sahu, a V. Kumar, “Synthesis and characterization of hydrogenated novel AlCrFeMnNiW high entropy alloy”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 45, č. 34, s. 16984–16991, júl. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.113.
- [96] J. Hu *et al.*, “A DFT Study of Hydrogen Storage in High-Entropy Alloy TiZrHfScMo”, *Nanomaterials*, roč. 9, č. 3, Art. č. 3, mar. 2019, doi: 10.3390/nano9030461.
- [97] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea, a U. Jansson, “Superior hydrogen storage in high entropy alloys”, *Sci. Rep.*, roč. 6, č. 1, s. 36770, nov. 2016, doi: 10.1038/srep36770.
- [98] C. Zlotea *et al.*, “Hydrogen sorption in TiZrNbHfTa high entropy alloy”, *J. Alloys Compd.*, roč. 775, s. 667–674, feb. 2019, doi: 10.1016/j.jallcom.2018.10.108.
- [99] J. Hu *et al.*, “A first-principles study of hydrogen storage of high entropy alloy TiZrVMoNb”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 46, č. 40, s. 21050–21058, jún. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.03.200.
- [100] “Elucidating the Effects of the Composition on Hydrogen Sorption in TiVZrNbHf-Based High-Entropy Alloys | Inorganic Chemistry”. Cit: 12. máj 2024. [Online]. Available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.0c03270>
- [101] Y.-F. Kao *et al.*, “Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTixVyZrz alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 35, č. 17, s. 9046–9059, sep. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.06.012.
- [102] M. Calvo-Dahlborg a S. G. R. Brown, “Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction”, *J. Alloys Compd.*, roč. 724, s. 353–364, nov. 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2017.07.074.
- [103] M. Polanski, M. Kwiatkowska, I. Kunce, a J. Bystrzycki, “Combinatorial synthesis of alloy libraries with a progressive composition gradient using laser engineered net shaping (LENS): Hydrogen storage alloys”, *Int. J. Hydrog. Energy*, roč. 38, č. 27, s. 12159–12171, sep. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.05.024.
- [104] K. I. Schwendner, R. Banerjee, P. C. Collins, C. A. Brice, a H. L. Fraser, “Direct laser deposition of alloys from elemental powder blends”, *Scr. Mater.*, roč. 45, č. 10, s. 1123–1129, nov. 2001, doi: 10.1016/S1359-6462(01)01107-1.
- [105] F. Agra a A. Ayyad, “Surface energies of metals in both liquid and solid states”, *Appl. Surf. Sci.*, roč. 257, č. 15, s. 6372–6379, máj. 2011, doi: 10.1016/j.apsusc.2011.01.123.
- [106] J. Janovec, K. Macek, a P. Zuna, *Fyzikální metalurgie*. Praha, ČVUT, 2008. Cit: 26. máj 2024. [Online]. Available at: https://kis.stuba.sk/arl-stu/sk/detail-stu_us_cat-stu175569-Fyzikalni-metalurgie/
- [107] “Laboratoř 3D tisku kovů | ČVUT Fakulta strojní”. Cit: 15. máj 2024. [Online]. Available at: <https://www.fs.cvut.cz/ustavy/sekce-ustav-materialoveho-inzenyrstvi/sekce-ustav-materialoveho-inzenyrstvi-12132/odborna-cinnost-12132/vybaveni-12132/3Dtisk-12132/>
- [108] M. H. Rais, M. Ahsan, V. Sharma, R. Barua, R. Prins, a I. Ahmed, *LOW-MAGNITUDE INFILL STRUCTURE MANIPULATION ATTACKS ON FFF-BASED 3D PRINTERS*. 2022. doi: 10.13140/RG.2.2.10682.47044.
- [109] S.-R. Sim a D.-W. Ryu, “A Method for Instant Estimation of the Temperature Experienced by Fire-Damaged Reinforced Concrete Structures Using Titanium”, *Materials*, roč. 13, s. 1993, apr. 2020, doi: 10.3390/ma13081993.

Příloha č.1

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Element	Atomic number	Used in nm. Alloys	Structure at Rt ^{^a}	Structure at Tm ^{^a}	Atom radius [pm]	Tm[K] ^{^e}	Density [g/cm3] ^{^e}	Young modulus [GPa] ^{^e}	Pauling En ^{^e}	VEC ^{^e,f}	Atomic mass
2	H	1				25						1,00794
3	Li	3	7	A2 (BCC)	b	151,94	454	0,53	4,90	0,98	1	6,941
4	Be	4	1	A3 (HCP)	A2 (BCC)	112,8	1560	1,86	287	1,57	2	9,012182
5	B	5	3	A10 (hR105)	b	82	2348	2,46		2,04	3	10,811
6	C	6	7	A3 (HCP)	b	77,3	4742	2,27		2,55	4	12,0107
7	N	7				75	63	1,03		3,04	5	14,0067
8	O	8				73	54	0,92		3,44	6	15,9994
9	Na	11		A2 (BCC)	b	185,7	371	0,97	10	0,93	1	22,9897693
10	Mg	12	7	A3 (HCP)	b	160,13	923	1,74	45	1,31	2	24,305
11	Al	13	274	A1 (FCC)	b	143,17	933	2,70	70	1,61	3	26,9815386
12	Si	14	19	A4 (cubic)c	b	115,3	1687	2,33	47	1,9	4	28,0855
13	P	15		A17 (oC8)	b	106	317	1,82		2,19	5	30,973762
14	S	16		A16 (oF128)	b	102	388	2,06		2,58	6	32,065
15	K	19		A2 (BCC)	b	231	337	0,85		0,82	1	39,0983
16	Ca	20		A1 (FCC)	A2 (BCC)	197,6	1115	1,53	20	1	2	40,078
17	Sc	21	1	A3 (HCP)	A2 (BCC)	164,1	1814	3,00	74	1,36	3	44,955912
18	Ti	22	121	A3 (HCP)	A2 (BCC)	146,15	1941	4,50	116	1,54	4	47,867
19	V	23	70	A2 (BCC)	b	131,6	2183	6,12	128	1,63	5	50,9415
20	Cr	24	301	A2 (BCC)	b	124,91	2180	7,19	279	1,66	6	51,9961
21	Mn	25	101	A12 (cI58)	A2 (BCC)	135	1519	7,47	198	1,55	7	54,938045
22	Fe	26	348	A2 (BCC)	A2 (BCC)	124,12	1811	7,88	211	1,83	8	55,845
23	Co	27	301	A3 (HCP)	A1 (FCC)	125,1	1768	8,84	209	1,88	9	58,933195
24	Ni	28	341	A1 (FCC)	b	124,59	1728	8,91	200	1,91	10	58,6934
25	Cu	29	186	A1 (FCC)	b	127,8	1358	8,94	130	1,9	11	63,546
26	Zn	30	6	A3 (HCP)	b	139,45	693	7,14	108	1,65	12	65,38
27	Ga	31		A11 (oC8)	b	139,2	303	5,91		1,81	3	69,723
28	Ge	32	1	A4 (cubic)c	b	124	1211	5,33		2,01	4	72,63
29	As	33		A7 (hR2)	b	115	1090	5,79	8	2,18	5	74,922
30	Se	34		A8 (hP3)	b	140	494	4,81	10	2,55	6	78,963
31	Rb	37		A2 (BCC)	b	244	312	1,53	2,4	0,82	1	85,468
32	Sr	38		A1 (FCC)	A2 (BCC)	215,2	1050	2,58		0,95	2	87,62
33	Y	39	5	A3 (HCP)	A2 (BCC)	180,15	1795	4,47	64	1,22	3	88,906
34	Zr	40	48	A3 (HCP)	A2 (BCC)	160,25	2128	6,51	68	1,33	4	91,2224
35	Nb	41	37	A2 (BCC)	b	142,9	2750	8,58	105	1,6	5	92,906
36	Mo	42	47	A2 (BCC)	b	136,26	2896	10,23	329	2,16	6	95,96
37	Ru	44	2	A3 (HCP)	b	133,84	2607	12,37	447	2,2	8	101,07
38	Rh	45	2	A1 (FCC)	b	134,5	2237	12,43	275	2,28	9	102,91
39	Pd	46	3	A1 (FCC)	b	137,54	1828	12,43	121	2,2	10	106,42
40	Ag	47	1	A1 (FCC)	b	144,47	1235	10,5	83	1,93	11	107,8682
41	Cd	48		A3 (HCP)	b	156,83	594	8,65	50	1,69	12	112,411

< >

vlastnosti_prvků

Výpočet

směšovací_entalpie

Lehké HEAs

Intermetalické HEAs

BCC HEAs

Výber Lw, Interm HEAs

MEA

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	
1												
2		Zadej prvky!	Zadej koncentrace!	Uprav pocet rovnic!			Uprav pocet rovnic!			Uprav pocet rovnic!		
3		Element	Atom Concentration	Atom radius	Average atom radius	Atom radius for delta	Electronegativity	Average electronegativity	electronegativity for delta	VEC	VEC * concentrac	
4	Element 1	Ti	0,333	146,15	48,66795	0,001207628	1,54	0,51282	0,000444528	4	1,	
5	Element 2	Nb	0,333	142,9	47,5857	0,000447145	1,6	0,5328	3,33667E-07	5	1,	
6	Element 3	Cr	0,333	124,91	41,59503	0,002933722	1,66	0,55278	0,000494578	6	1,	
7	Element 4				0	0		0	0			
8	Element 5				0	0		0	0			
9	Element 6				0	0		0	0			
10	Element 7					0			0			
11	Element 8					0			0			
12	Element 9					0			0			
13	Element 10					0			0			
14					137,84868			1,5984				
15	SUM = 1		0,999									
16												
17												
18		Výsledky										
19		Vlastnosti slitiny										
20	δ [%] - atom r	δx [%] - el.neg.	VEC [-]	deltaSmix [J/K]	deltaHmix [J/mol]	Ω [-]						
21	6,773843658	3,065027634	4,995	9,133546719	-5322,672	3,926213683						
22												
23												
24												
25												
26												
27												
28												
29												
30												
31												

	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T
1										
2	rovnice!	Zadej kombinace!	Zadej hodnoty! (VYHLEDEJ)			Zadej hodnoty!			Uprav pocet rovnic!	
3	VEC * concentration	AB	deltaH_AB [kJ/mol]	Ωij	deltaHmix	concentration	R	deltaSmix	Tm	c*Tm
4	4 1,332	TiNb		2 8000	887,112	0,333		3,044515573	1941	646,353
5	5 1,665	TiCr		-7 -28000	-3104,892	0,333	8,3144626	3,044515573	2750	915,75
6	6 1,998	NbCr		-7 -28000	-3104,892	0,333		3,044515573	2180	725,94
7	0					0				
8	0					0				
9	0					0				
10	0					0				
11	0					0				
12	0					0				
13	0					0				
14						-5322,672		9,133546719		2288,043
15										
16										
17										
18										
19										
20										
21										
22										
23										
24										
25										
26										
27										
28										
29										
30										
31										

Table 1 The values of $\Delta H_{(AB)}^{mix}$ (kJ/mol) calculated by Miedema's model for atomic pairs between the elements with atomic numbers of (a) 1 to 46 and (b) 46 to 94. The values of $\Delta H_{(AB)}^{mix}$ for atomic pairs containing H, C or N are treated as 0 kJ/mol in a previous study.⁽¹⁴⁾

(a)	1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	(a)		
(b)	H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(b)		
46	Pd	-27	-40	-8	-24	-32	-62	-15	-40	-46	-55	-36.5	-9	-63	-86	-65	-35	-15	-23	-4	-1	0	-14	-33	-42	-43.5	-36	-9	-61	-84	-91	-53	-15	4	6	2	Pd	46	
47	Ag	-10	-16	6	5	-32	-94	0	-10	-4	-20	-18.5	7	-28	-28	-2	17	27	13	28	19	15	2	-4	-5	-17.5	-8	7	-27	-29	-20	16	37	24	23	10	-7	Ag	47
48	Cd	-6	-13	11	13	-27	-91	-3	-6	3	-13	-11.5	1	-32	-30	-8	9	17	2	17	6	2	6	1	1	-14.5	-4	1	-33	-35	-26	11	28	10	9	-6	-26	Cd	48
49	In	-6	-12	16	18	-27	-98	-5	-4	7	-10	-10.5	-4	-35	-30	-5	12	20	3	19	7	2	10	3	3	-13.5	-3	-4	-37	-36	-25	15	33	11	10	-8	-31	In	49
50	Sn	-4	-18	15	18	-23	-90	-8	-9	4	-11	-7.5	-7	-45	-45	-21	-1	10	-7	11	0	-4	7	1	1	-12.5	-1	-7	-46	-51	-43	-1	20	5	4	-13	-34	Sn	50
51	Sb	-1	-28	18	23	-13	-74	-20	-16	2	-8	2.5	-22	-62	-61	-33	-8	7	-11	10	2	-1	7	-1	-1	-10.5	3	-24	-66	-68	-60	-11	17	8	9	-8	-28	Sb	51
55	Cs	-16	16	29	29	-43	-155	3	25	26	-3	-24.5	0	19	70	104	103	97	71	85	58	48	28	15	14	-19.5	-12	0	14	62	101	135	128	69	64	34	-9	Cs	55
56	Ba	-49	0	-10	-19	-90	-212	-3	-4	-20	-52	-85.5	6	1	28	57	57	50	29	37	11	0	-9	-23	-30	-63.5	-66	9	0	20	52	81	73	11	6	-21	-62	Ba	56
57	La	-60	6	-29	-47	-116	-235	24	-7	-38	-73	-112.5	46	8	2	20	22	17	3	5	-17	-27	-21	-31	-41	-73.5	-81	52	14	0	13	36	31	-23	-28	-50	-82	La	57
58	Ce	-61	7	-30	-48	-116	-234	25	-7	-38	-73	-112.5	47	9	2	18	20	15	1	3	-18	-28	-21	-31	-41	-73.5	-81	53	15	0	12	34	29	-25	-30	-52	-83	Ce	58
59	Pr	-61	7	-31	-49	-117	-233	26	-6	-38	-73	-112.5	49	10	1	17	18	13	0	1	-20	-30	-22	-31	-41	-72.5	-81	55	16	0	10	32	26	-27	-32	-53	-83	Pr	59
60	Nd	-61	7	-31	-49	-116	-235	26	-6	-38	-73	-112.5	49	10	2	17	18	13	0	1	-20	-30	-22	-31	-40	-101.5	-80	55	16	0	10	32	26	-27	-32	-53	-83	Nd	60
61	Pm	-61	8	-33	-51	-118	-233	28	-6	-39	-74	-114.5	51	11	1	15	16	10	-2	-2	-23	-32	-23	-32	-41	-73.5	-81	57	17	0	9	29	23	-30	-35	-56	-86	Pm	61
62	Sm	-61	8	-32	-50	-117	-202	28	-6	-38	-74	-113.5	50	11	1	15	17	11	-1	-1	-22	-31	-22	-31	-40	-72.5	-80	56	17	0	9	30	24	-29	-34	-54	-84	Sm	62
63	Eu	-46	-1	-12	-19	-87	-231	0	-5	-19	-49	-79.5	10	0	21	48	49	43	23	30	7	-3	-10	-21	-27	-68.5	-60	13	0	14	42	69	63	6	2	-24	-61	Eu	63
64	Gd	-61	8	-32	-50	-117	-232	28	-6	-39	-73	-113.5	50	11	1	15	17	11	-1	-1	-22	-31	-22	-31	-40	-72.5	-80	56	17	0	9	30	24	-29	-34	-54	-84	Gd	64
65	Tb	-61	9	-33	-51	-118	-232	29	-6	-39	-74	-113.5	52	12	1	14	15	9	-3	-3	-23	-32	-23	-31	-40	-72.5	-80	58	18	0	8	28	22	-30	-35	-56	-85	Tb	65
66	Dy	-61	9	-32	-51	-117	-231	29	-6	-38	-74	-112.5	51	12	1	14	15	9	-3	-3	-23	-32	-22	-31	-40	-71.5	-80	58	18	0	8	27	22	-30	-35	-55	-84	Dy	66
67	Ho	-60	8	-32	-50	-116	-229	28	-6	-38	-73	-111.5	51	11	1	14	16	10	-2	-2	-22	-31	-22	-30	-39	-71.5	-79	57	18	0	9	28	22	-29	-34	-54	-83	Ho	67
68	Er	-61	9	-33	-52	-118	-230	30	-5	-38	-74	-113.5	53	13	0	13	14	8	-4	-5	-24	-34	-23	-31	-40	-71.5	-79	59	20	0	7	26	20	-32	-37	-57	-85	Er	68
69	Tm	-61	9	-33	-52	-117	-229	30	-5	-38	-74	-112.5	52	13	0	12	13	8	-4	-5	-24	-34	-23	-30	-39	-71.5	-79	59	20	0	7	25	19	-32	-37	-56	-85	Tm	69
70	Yb	-46	-1	-14	-22	-88	-199	2	-6	-20	-51	-80.5	12	0	16	41	43	37	19	25	2	-7	-12	-21	-27	-68.5	-59	16	1	10	36	61	55	1	-4	-28	-62	Yb	70
71	Lu	-61	10	-35	-54	-119	-231	31	-5	-39	-75	-114.5	55	14	0	11	11	5	-6	-7	-27	-36	-24	-31	-40	-71.5	-80	61	21	0	6	23	17	-35	-40	-59	-87	Lu	71
72	Hf	-63	30	-37	-66	-123	-218	63	10	-39	-77	-117.5	92	39	5	0	-2	-9	-12	-21	-35	-42	-17	-24	-34	-65.5	-75	98	50	11	0	4	-4	-47	-62	-63	-80	Hf	72
73	Ta	-46	48	-24	-54	-101	-173	89	30	-19	-56	-89.5	119	60	16	1	-1	-7	-4	-15	-24	29	2	-3	-10	-37.5	-45	125	73	27	3	0	-5	-35	-39	-45	-62	Ta	73
74	W	-24	50	-3	-31	-60	-103	97	38	-2	-31	-46.5	124	57	9	-6	-1	1	6	0	-1	-3	22	15	11	-7.5	-9	129	70	24	-9	-8	0	-7	-10	-9	-6	W	74
75	Re	-18	29	0	-25	-42	-72	73	21	-9	-31	-32.5	95	28	-17	-25	-13	-4	-1	0	2	2	18	8	3	-7.5	-6	98	39	-4	-35	-26	-7	0	-1	1	6	Re	75
76	Os	-19	11	-2	-24	-35	-60	52	5	-18	-36	-29.5	70	4	-39	-41	-23	-11	-9	-4	0	1	10	-1	-7	-14.5	-11	72	13	-28	-55	-39	-14	0	0	2	8	Os	76
77	Ir	-20	-9	-5	-26	-32	-54	28	-13	-30	-43	-30.5	42	-23	-62	-57	-34	-18	-18	-9	-3	-2	0	-13	-21	-24.5	-19	44	-16	-53	-76	-53	-21	-2	-1	1	6	Ir	77
78	Pt	-24	-33	-10	-28	-30	-52	-1	-35	-44	-53	-34.5	9	-55	-89	-74	-45	-24	-28	-13	-7	-5	-12	-29	-38	-37.5	-31	9	-50	-83	-100	-67	-28	-3	-1	-2	2	Pt	78
79	Au	-8	-37	0	-2	-20	-58	-14	-32	-22	-30	-13.5	-9	-60	-74	-47	-19	0	-11	8	7	7	-9	-16	-19	-21.5	-11	-10	-59	-74	-74	-32	3	14	15	7	0	Au	79
80	Hg	-3	-19	15	19	-20	-81	-11	-10	4	-10	-4.5	-10	-43	-37	-10	10	21	4	22	12	8	8	1	1	-11.5	0	-11	-45	-43	-31	11	32	18	18	2	-18	Hg	80
81	Tl	-3	-15	23	27	-19	-91	-11	-3	11	-4	-1.5	-13	-40	-28	2	22	31	11	31	18	13	15	6	6	-9.5	3	-14	-44	-35	-19	26	46	25	24	5	-21	Tl	81
82	Pb	-1	-21	25	30	-13	-82	-18	10	-2	4.5	-21	-52	-40	-8	15	28	7	29	17	13	15	5	5	-7.5	6	-23	-56	-48	-33	17	42	26	25	6	-18	Pb	82	
83	Bi	0	-23	26	31	-12	-80	-20	-10	10	-2	5.5	-24	-56	-46	-14	10	24	3	26	14	10	15	4	4	-7.5	7	-26	-61	-54	-40	12	38	23	23	3	-21	Bi	83
90	Th	-61	14	-37	-57	-123	-237	39	-3	-40	-77	-119.5	65	19	0	8	9	2	-8	-11	-30	-39	-24	-30	-39	-72.5	-82	72	27	1	4	20	13	-39	-45	-63	-91	Th	90
92	U	-53	30	-27	-54	-105	-189	65	14	-30	-66	-98.5	93	37	3	0	1	-3	-5	-11	-23	-29	-7	-15	-25	-52.5	-60	99	48	11	-3	4	2	-31	-36	-46	-59	U	92
94	Pu	-54	21	-25	-50	-102	-188	49	6	-33	-66	-95.5	72	24	-1	2	4	2	-4	-6	-19	-25	-9	-20	-29	-56.5	-62	77	33	4	-3	9	8	-26	-30	-42	-58	Pu	94
(b)	H	Li	Be	B	C	N	Na	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	(b)		
(a)	1	3	4	5	6	7	11	12	13	14	15	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	(a)		

2818
A. Takeuchi and A. Inoue