Hidrogén abszorpció által okozott felületi és térfogati változások vizsgálata nemegyensúlyi ötvözetekben

Doktori értekezés a Ph.D. fokozat megszerzésére

Készítette:

Vehovszky Balázs

okleveles gépészmérnök

Témavezetők:

Dr. Lovas Antal

címzetes egyetemi tanár

Dr. Markovits Tamás

egyetemi docens

Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem

Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar

Járműgyártás és -javítás Tanszék

Budapest, 2012.

Előszó

Dolgozatomat a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Karának Járműgyártás és -javítás Tanszékén végzett kutatómunkám során eddig elért eredményeimből állítottam össze. Doktori tanulmányaimat és kutatásaimat három éven keresztül állami ösztöndíjas PhD hallgatóként, majd egy évig doktorjelölti ösztöndíjasként végeztem 2008 és 2012 között.

Kutatásom témaköre az abszorpciós hidrogéntárolás, mely mind gazdasági, mind tudományos oldalról nagyon jelentős terület a környezetbarát és fenntartható energiaipar, ezen belül is kiemelten a járműipar számára. Eredményeimet több tudományos fórumon – hazai és nemzetközi folyóiratokban, konferenciákon – publikáltam.

Munkám során anyagi támogatást kaptam az OTKA T-46239, T-48708, K-73690 számú pályázataiból, az Új Magyar Fejlesztési Terv TÁMOP-4.2.1/B-09/1/KMR-2010-0002 sz. projektjéből, valamint további támogatást a szlovák Scientific Grant Agency (VEGA) 2/7193/07, 1/4020/07 és 1/0861/12 sz. pályázataiból és a Slovak Research and Development Agency (APVV) 0413-06 sz. pályázatából.

Ezúton is köszönöm témavezetőm, Dr. Lovas Antal szakmai támogatását illetve minden további segítséget, melyeket dolgozatom végén részletesen is felsorolok.

Budapest, 2012. július 24.

Vehovszky Balázs
okleveles gépészmérnök

Tartalomjegyzék

A DOLGOZATHOZ KAPCSOLÓDÓ ALAPFOGALMAK, RÖVIDÍTÉSEK MAGYARÁZATA *5*

BEVEZETŐ **7**

IRODALMI ÖSSZEFOGLALÁS **10**

2.1 AZ ÜVEGÁLLAPOT 10
2.1.1 Gyorshűtési technikák *11*
2.1.2 Mikroszerkezet *11*
2.1.3 Szerkezeti relaxáció *12*
2.2 A FÉM-HIDROGÉN RENDSZER TERMODINAMIKÁJA 12
2.2.1 Fém-hidrogén szilárd oldat *14*
2.2.2 Hidrogén hidrid fázisban *18*
2.2.3 Hidrogén amorf fémötvözetekben *19*
2.2.4 Hidrogénelnyelés nanokristályos fémötvözetekben *21*
2.3 AZ ABSZORPCIÓS TÁROLÁS ELMÉLETE 22
2.3.1 A hidrogénabszorpció kinetikája *22*
2.3.2 Felületi – kinetikai kérdések *22*
2.3.3 A hidrogén diffúziója fémekben *24*
2.3.4 A kinetikát javító általános megoldások *30*
2.3.5 Fizikai tulajdonságok változása hidrogén abszorpció-deszorpció során *31*
2.3.6 Reverzibilitás, ciklizálhatóság *33*
2.4 ABSZORPCIÓS TÁROLÁSI TECHNIKÁK 35
2.4.1 Hidrogénezés gáz közegből *35*
2.4.2 Elektrolitikus töltés *36*
2.4.3 A kinetikát javító további technikai megoldások *37*
2.5 AZ IRODALOMBAN ELŐFORDULÓ HIDROGÉNTÁROLÓ ÖTVÖZETEK 39
2.5.1 A leggyakoribb abszorbens ötvözetek *40*
2.5.2 Magnézium alapú ötvözetek *40*
2.6 AZ IRODALOM EREDMÉNYEINEK ÖSSZEFOGLALÁSA, CÉLKITŰZÉSEK 42

VIZSGÁLATI MÓDSZEREK, A MÉRÉSEK MENETE **45**

3.1 ELLENÁLLÁSMÉRÉS, MINT IN-SITU HIDROGÉNTARTALOM MEGHATÁROZÁSI MÓDSZER 45
3.1.1 Az ellenállásmérés korlátai *46*
3.2 A HIDROGÉNEZŐ BERENDEZÉS FELÉPÍTÉSE 50
3.2.1 A berendezés térfogat-kalibrálása *51*
3.2.2 A berendezés hőmérséklet-kalibrálása *52*
3.2.3 A mérések folyamata, mérési pontosság *54*
3.3 OPTIKAI MIKROSZKÓPI VIZSGÁLAT 56
3.4 EGYÉB VIZSGÁLATOK 57
3.5 VIZSGÁLATI MINTÁK KÉSZÍTÉSE 60
3.5.1 A Mg-alapú minták megtervezése *60*
3.5.2 Az ötvözetkészítés menete *63*
3.5.3 Az ötvözetek alapvető vizsgálata *65*

HIDROGÉNABSZORPCIÓ ZR-ALAPÚ ÖTVÖZETEKBEN **73**

4.1 A NI-ZR HIDROGÉN ABSZORBENS RENDSZER 73
4.2 FELÜLETI JELENSÉGEK 74
4.3 TÉRFOGATI JELENSÉGEK 74

4.3.1 Mikroszerkezeti átalakulások, kristályosodás ... *74*
4.3.2 Ötvözők szerepe az abszorpcióra, deszorpcióra ... *78*
4.3.3 Hőmérséklet hatása a hidrogénfelvételre ... *80*
4.3.4 Hidrogén-diffúzió sebessége ... *82*
4.4 TERMOFESZÜLTSÉG VÁLTOZÁSA ... 86
4.5 FELVETT HIDROGÉNTARTALOM MEGHATÁROZÁSA ... 87

HIDROGÉNABSZORPCIÓ MG-ALAPÚ ÖTVÖZETEKBEN ... 89

5.1 AZ ÖTVÖZETEK VIZSGÁLATA HIDROGÉN-ABSZORPCIÓ SZEMPONTJÁBÓL ... 89
5.1.1 Mikroszerkezet ... *89*
5.1.2 Termikus stabilitás ... *89*
5.1.3 Szobahőmérsékletű hidrogénezés ... *92*
5.2 A HŐMÉRSÉKLET EMELÉSÉNEK HATÁSA A HIDROGÉN-ABSZORPCIÓRA ... 93
5.3 FELÜLETI JELENSÉGEK VIZSGÁLATA ... 94
5.3.1 Felület-előkészítés hatása ... *94*
5.3.2 Hidrogén elnyelés hatására bekövetkező felületi változások ... *100*
5.4 TÉRFOGATI JELENSÉGEK VIZSGÁLATA ... 105
5.4.1 Hidrogén diffúzió ... *105*
5.4.2 Az ötvözet mikroszerkezetének hatása a hidrogénfelvételre ... *106*
5.4.3 Hidrogénabszorpció hatására bekövetkező szerkezeti változások ... *106*

ÖSSZEFOGLALÓ ... 115

TÉZISEK ... 116

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS ... 118

A DOKTORI KUTATÁSHOZ KAPCSOLÓDÓ PUBLIKÁCIÓK ... 119

8.1 FOLYÓIRATCIKKEK ... 119
8.2 KONFERENCIA ELŐADÁSOK ... 120

FELHASZNÁLT IRODALOM ... 121

MELLÉKLET ... 130

A dolgozathoz kapcsolódó alapfogalmak, rövidítések magyarázata

Amorf állapot: olyan szilárd mikroszerkezet, melyből hiányzik a kristályos anyagokra jellemző hosszú távú atomi vagy molekuláris rend.

Üvegállapot: olyan amorf állapot, melyet olvadékok (pl. fémötvözetek) gyors hűtésével érünk el. Gyakorlatilag olvadék állapotba befagyott mikroszerkezetként értelmezhetjük, mely fémek esetén a stabil (kristályos) állapotnál nagyobb szabadenergiával rendelkezik. Azon anyagokat, amelyek megfelelő eljárással üvegállapotba vihetők, **üvegképző**nek nevezzük.

GFA (Glass Forming Ability): Üvegképzési hajlam. A szakirodalomban annak jellemzésére használt fogalom, hogy az adott ötvözet mennyire könnyen, mekkora hűtési sebességgel vihető üvegállapotba. Ezt a minimális sebességet hívják **kritikus hűtési sebesség**nek.

Fémüveg: üvegállapotú fémötvözet.

Kristályosodás: Hagyományos értelemben: a legtöbb folyadék megszilárduláskor kristályos állapotba kerül, melynek első folyamata a nukleáció (kristálycsíra képződés), majd ezt követi a krisztallitok növekedése. Dolgozatomban többször előfordul az üvegállapotú fémötvözetek kristályosodása, mely hasonló mechanizmussal, de az alacsony hőmérséklet miatt jelentősen lassabban játszódik le.

Üveg-átalakulási hőmérséklet (T_g): az a hőmérséklet, amely alatt az üvegképző olvadék viszkozitása drasztikusan megnő, elérve a szilárd anyagokra jellemző viszkozitás-tartományt. T_g hőmérséklet felett az anyagot (túlhűtött) olvadéknak, alatta üvegállapotúnak tekinthetjük. Az üvegállapotú anyagok kristályosodásának általában feltétele a T_g hőmérséklet fölé melegítés, ami által a kristályosodáshoz szükséges diffúziós folyamatok lejátszódhatnak.

Szerkezeti relaxáció: a stabil energiaállapothoz képest többlet- szabadenergiával rendelkező mikroszerkezet lassú átrendeződése, mely során a rendszer szabadenergiája csökken.

CSRO (Chemical Short Range Ordering): a szerkezeti relaxációnak a rövidtávú atomi környezetekben az atomok kötésállapotának megváltozásával járó részfolyamata.

TSRO (Topological Short Range Ordering): a szerkezeti relaxációnak a rövidtávú atomi környezetekben az atomok egymáshoz képesti helyzetének megváltozásával járó részfolyamata.

DRPHS (Dense Random Packing Hard Spheres) **modell:** az üvegállapotú mikroszerkezetet leíró modell, mely az atomokat az adott elemre jellemző átmérővel rendelkező, véletlenszerűen, szorosan elhelyezkedő szilárd gömbökként kezeli.

Harris-Curtin-Tenhover-modell: üvegállapotú mikroszerkezetben a hidrogén atom elhelyezkedését leíró modell, melyet a szerzők Ni-Zr fémüvegekre alkottak meg [65]. E szerint a hidrogén atomok a Ni és Zr atomokból álló torzult elemi tetraéderek (Ni_4, Ni_3Zr, Ni_2Zr_2, NiZ_3, Zr_4) belsejében helyezkednek el, mely meghatározza a hidrogén kötési energia-eloszlását. A modellt kiterjeszthetjük a fémüvegek mikroszerkezetének leírására.

Vegard-szabály: Eredetileg szubsztitúciós (kristályos) szilárd oldatokra tett [117], azonban egyéb oldatokra is széles körben elfogadott megállapítás, mely szerint az oldat rácsparamétere megegyezik a komponensek rácsparamétereinek – azok koncentrációinak arányával lineárisan súlyozott – átlagával. A gyakorlatban a szabályt az oldat illetve a komponensek fajtérfogataira is vonatkoztathatjuk.

FCC (Face-Centered Cubic): Lapon centrikus kockarács

BCC (Body-Centered Cubic): Testközéppontos kockarács

HCP (Hexagonal Cose-Packed): Sűrű pakolású hexagonális kristályrács

Single Roller Melt-Spinning: Gyorshűtési eljárás, mely során az olvadékot egy fúvóka segítségével egy gyorsan forgó, tömör (általában réz) henger palástfelületére lőjük (spricceljük). Az olvadék optimális esetben folytonos szalag formájában szilárdul meg.

MM (Mechanical Milling), BM (Ball Milling), MA (Mechanical Alloying): Mechanikus őrlés, golyósmalomban őrlés, mechanikus ötvözés (az irodalomban szinonimaként használt fogalmak). Az ötvözendő anyagok olvadáspontja alatt végzett eljárás, melynek célja a komponensek aprózódása, elegyedése. Legelterjedtebb módja a hengeres tartályban, rozsdamentes acél golyókkal végzett őrlés. Az eljárás során a komponensek eredeti kristályszerkezete erősen torzul, hosszabb őrlési idő után amorf állapotba kerül. Segítségével előállíthatók nem sztöchiometrikus (akár egymással nem elegyedő anyagokból álló) vegyületek is – por formában.

RMM (Reactive Mechanical Milling): Olyan mechanikus őrlési eljárás, mely során valamilyen sztöchiometrikus vegyületképződés (pl. fém+hidrogén→fémhidrid) játszódik le.

ECAP (Equal Channel Angular Pressing): Könyöksajtolás. Erősen torzult kristályszerkezetet létrehozó képlékenyalakító eljárás.

Hidrogéntartalom mérőszámok: tömeg%; atom% (at%); H/M arány: a hidrogén és a fématomok aránya, H/M = at%/(100-at%).

A dolgozatban gyakran használt további rövidítések:

MS (melt-spun): Melt-spinning eljárással készült szalag.

AQ (as-quenched): Alapállapotú minta (semmilyen kezelést nem kapott).

HT (heat-treated): Hőkezelt minta.

H: hidrogénezett minta

A munkám során alkalmazott vizsgálati eljárásokat a 3.1-3.4. fejezetekben külön ismertetem.

Bevezető

Napjaink társadalma egyre inkább függővé válik az energiától: az ipari termelésben ugyanúgy, mint otthonainkban vagy éppen a közlekedésben. Bár hatalmas mennyiségben fogyasztja az emberiség az energiát, a jelen és a közeljövő technikai fejlődése szinte korlátlan energiaforrások kiaknázását teszi lehetővé (napenergia, atomenergia, fúziós energia stb.), azonban nem mindig ott és olyan formában, ahol és amilyenben szükség lenne rá.

Az energia „mobilizálására" számos módszert kifejlesztettek (mechanikus, elektromos, termikus, kémiai energiatárolók), melyek közül két módszer terjedt el leginkább az energia nagy mennyiségben, közép- és hosszútávon történő tárolására és rugalmas felhasználására: a tüzelőanyag szállítása és helyben történő felhasználása, valamint az elektromos energia akkumulátorban történő tárolása. Előbbinek előnye a nagy energiatartalma, hátránya azonban, hogy a legelterjedtebb tüzelőanyagok fosszilis eredetűek, így korlátlan mértékben történő felhasználásuk nem fenntartható. Az akkumulátorban történő energiatárolás legnagyobb előnye az elektromos energia széles körben történő, rugalmas felhasználhatósága, hátránya kisebb energiatartalma.

A jelenlegi fejlődés fő irányvonala a két tárolási mód előnyeinek ötvözése, hátrányainak kiküszöbölése felé mutat. Ennek egy lehetséges módja a két rendszer mechanikus összeépítése (lásd: dízel áramfejlesztő, dízel-elektromos meghajtás, hibrid autók: range extender [1], fékenergia visszanyerés stb.). Ugyanezen elvnek egy elemibb szinten történő megvalósítása az un. tüzelőanyag-cella, ami az energiahordozó elégetéséből közvetlenül elektromos energiát állít elő.

Az ismertetett fejlődési irányba jól beleillik a hidrogén, mely tüzelőanyag-cellában elégetve kiváló energiatároló anyag: egyrészt rendkívül nagy az égéshője és fűtőértéke, másrészt megfelelő körülmények között lejátszó égése teljesen környezetbarát, a keletkező égéstermék tiszta víz. Ha a hidrogént a Földön szinte korlátlanul rendelkezésre álló tengervízből állítjuk elő és tüzelőanyag-cellában égetjük el, akkor a természetre nézve egy teljesen „tiszta" körforgással tudjuk fedezni mindennapi „mobil energia" igényünket. A legtöbb kutató egyetért abban, hogy ez az energiafolyamat közép- és hosszú távon fontos szerepet fog betölteni a mindennapjainkban.

Bár a víz-hidrogén-víz energia-körfolyamat laborkörülmények között megfelelően működik, a mindennapi életben történő elterjedésének több technológiai és gazdasági gátja van:

- A mai hidrogénigény jelentős részét fosszilis forrásokból (földgáz, kőolaj) fedezik, mivel ez jelenleg a leggazdaságosabb hidrogén-előállítási módszer. A tüzelőanyag-cellában történő felhasználáshoz szükséges nagytisztaságú hidrogén előállítása további költséges tisztítási folyamatot igényel. Bár rohamosan fejlődik a megújuló energiaforrások hasznosítása (szél, napelem), az ezekkel vízbontással előállítható hidrogén ára körülbelül ötszöröse a fosszilis

[1] Az akkumulátoros járművek hatótávolságát megnövelő belsőégésű motor.

eredetűnek [48]. A megújuló energiaforrások hasznosításának, és a vízbontás hatásfokának javulásával [49, 50] ez a nagy árkülönbözet azonban a jövőben csökkenni fog. További potenciálok vannak a hidrogén biológiai úton történő előállításában biomasszából [51] vagy baktériumok segítségével [52].

- A hidrogén optimális felhasználása különböző tüzelőanyag-cellákban történik, azonban ezek ára jelenleg igen magas (200-2000 $/kWh [48]). Természetesen folynak kísérletek a drága katalizátor anyagának módosítására, mennyiségének csökkentésére [50], mely a felhasználás nagymértékű elterjedésével együtt várhatóan a tüzelőanyag-cellák árának jelentős csökkenését eredményezi.
- A hidrogén-infrastruktúra kiépítése költséges, de hosszútávon ez nem jelent akadályt.
- A hidrogén tárolására nincsenek megfelelő módszerek – ez a mobil alkalmazások elterjedésének egyik legnagyobb gátja [53]. A hagyományos – acél tartályban, nagy nyomáson történő – tárolási mód kapacitása (200 bar nyomáson 18 g/l) nem elégséges, biztonsági szintje nem megfelelő [54]. Folynak kísérletek nagyobb kapacitású tárolók kifejlesztésére mind fizikai (700 bar nyomású kompozit tartály [55], folyékony kriogén tartály [56]) mind kémiai (grafit alapú abszorbensek [57], fémhidrid tárolók [53]) tárolási módok kifejlesztésére, azonban ezidáig nem született az alapvető igényeket maradéktalanul kielégítő megoldás.

Kutatómunkám ehhez a problémakörhöz kapcsolódik: a hidrogéntárolás egy – napjainkban intenzíven kutatott – módja, a fémhidrid formájában történő tárolás néhány aspektusát vizsgálom a lejátszódó fizikai-kémiai folyamatok jobb megértése és ezáltal hatékonyabb tárolók kifejlesztése céljából.

A hidrogén fémhidrid formájában történő tárolásának ötlete az 1970-es években terjedt el. Kezdetben az elsődleges cél alacsony hőmérsékleten is jó kinetikát mutató ötvözetek készítése volt. Több ilyen ötvözet is elterjed (FeTi, LaNi, ZrNi, ZrCr, ZrMn stb.), melyekből kereskedelmi forgalomban is kapható hidrogéntároló rendszerek készültek [58, 60] – a konkrét rendszer esetében természetesen a tárolóanyag pontos összetétele ipari titok. Ilyen tárolóanyagok vizsgálatával magam is foglalkoztam a lejátszódó folyamatok alaposabb megismerése érdekében. [s1-s3, s5].

Ezen rendszerek gyakorlati problémája azonban, hogy a nehéz alapötvözet miatt a hidrogén tömegaránya a tartályban alig haladja meg az 1 %-ot, valamint áruk is magas: egy 5 literes (200 bar) hagyományos hidrogéntartálynak megfelelő abszorpciós tartály közel 2000 USD-ba kerül [58]. A kapacitási jellemzői azonban így is a legfejlettebb akkumulátortechnika előtt járnak, versenyben vannak a modern, nagynyomású, kompozit tárolókkal, biztonság szempontjából azonban vitathatatlan az előnyük – ami a közlekedés számára igen vonzóvá teheti ezt a tárolási módot.

Az 1990-es években újfajta abszorpciós tárolóanyagok kerültek a kutatások középpontjába, melyek alapanyagai könnyűfémek (Mg, Li, Na) voltak. Ezen tárolóanyagok kapacitása 3-4-szerese a már elterjedt ötvözetekének, így nagy előrelépést jelentenének, azonban alkalmazásuk jóval nehézkesebb: csak magas hőmérsékleten mutatnak jó kinetikát, és a gáz-szennyezőkre is igen érzékenyek. A könnyűfém alapú tárolóanyagok legnagyobb csoportjának, a magnézium alapú ötvözeteknek a vizsgálatába kapcsolódtam be.

1.1. táblázat: Hidrogén tároló anyagok és energiatárolók összehasonlítása ([1, 2, 3, 4, 8, 55, 58, 59, 60, 61] alapján)

Anyag/energiatároló	H_2 térfogati sűrűség (g/dm^3)	H_2 tömeg sűrűség (tömeg%)	Energiatartalom (MJ/kg)	Energiasűrűség (MJ/dm^3)
MgH_2	106,4	7,6	10,8	15,1
Mg_2FeH_6	150,0	5,7	8,0	21,3
Mg_2NiH_4	93,6	3,6	5,1	13,3
$FeTiH_{1.95}$	96,0	1,8	2,5	13,6
$LaNi_5H_{6.7}$	89,0	1,4	1,9	12,6
Folyékony H_2 (20K)	70,8	100,0	142,0	10,1
H_2 gáz (10 MPa, 273K)	9,0	100,0	142,0	1,3
Kereskedelmi fémhidrid tároló [58]/[60]	27/12,9	1,3/0,8	1,9/0,9	3,9/1,8
700 bar kompozit tartály				
kereskedelmi [55]	12,6	2,3	3,2	1,77
prototípus [59]/[61]	30/39,2	6/n.a.	8,5/n.a.	4/5,5
Benzin	-	-	45,2	32,9
Li-ion akkumulátor	-	-	0,6	0,97
Ni-Mh akkumulátor	-	-	0,3	0,9
Ólom savas akkumulátor	-	-	0,1	0,25

Munkám során az abszorpciós hidrogéntárolás néhány fontosabb területét vizsgáltam, melyek a fellelhető irodalmakban az általam vizsgált összefüggésekben nem, vagy csak részlegesen kerülnek bemutatásra. Mivel a témakör igen szerteágazó, és kutatócsoportok százai foglalkoznak vele világszerte, így a problémakör átfogó megoldását nem tűzhettem ki reális célként, ehelyett az egyes részfolyamatok jobb megértésével és optimalizálásával próbálok hozzájárulni az abszorpciós hidrogéntárolás technológiájának előremozdításához. Kutatómunkám egy további aspektusa volt a gépgyártás (ezen belül kiemelten a járműgyártás) során keletkező technológiai hulladékok (AZ91 magnéziumötvözet forgács, mischmetal[2]) újrahasznosításában rejlő esetleges potenciálok feltárása.

Dolgozatom első felében bemutatom a hidrogén-fém kapcsolat alapjelenségeit, a hidrogénabszorpcióval kapcsolatos kutatások fő irányvonalait, eredményeit, majd ezek összefoglalását és a kutatási céljaim pontos kitűzését.

A kísérleti részben ismertetem az általam alkalmazott vizsgálati módszereket, anyagokat. Ezután bemutatom előbb a Zr- majd a Mg-alapú abszorbens rendszerek vizsgálata során elért eredményeimet, valamint azok illeszkedését az abszorpciós tárolással foglalkozó nemzetközi kutatási háttérbe. Dolgozatom végén a hidrogénelnyelés felületi és térfogati jelenségeinek vizsgálatával kapcsolatos kutatómunkámat összegzem, majd az elért eredményeimet tézisekben összefoglalom.

[2] Természetesen előforduló ritkaföldfém-keverék, például FeSiMg acélötvözet gyártásának egyik segédanyaga, ~50% Ce, ~30% La, a maradék Pr és Nd [40]

Irodalmi összefoglalás

2.1 Az üvegállapot

Az anyagok mikroszerkezete lehet stabil, instabil vagy metastabil. Az első esetben a szabadenergia (G) értéke a minimumban van, instabil esetben folyamatosan csökken, metastabil állapotban pedig egy lokális minimumban helyezkedik el – vagyis egy energiagát (az un. aktivációs energia) választja el attól, hogy eljusson a stabil állapotba. Anyagszerkezeti szempontból beszélhetünk topológiai metastabilitásról, amikor az atomok/molekulák geometriai elhelyezkedése hordoz plusz energiát; valamint kémiai metastabilitásról, amikor kémiai kötések létrehozásával/átrendezésével lehet stabilabb állapotba hozni az anyagot. Ez a két mód legtöbbször együtt van jelen egy anyagban. A stabil állapotba jutást akadályozó energiagát szilárd anyagok esetében a diffúzió.

Fémötvözetek esetében a (durva szemcsés) kristályos állapot a stabil. A mechanikai, elektromos, mágneses stb. tulajdonságok javítására azonban gyakran idéznek elő metastabil állapotot. Ezt általában mechanikus vagy termikus úton érik el. Előbbire példa egy lemez hengerlése, amellyel dominánsan topológiai metastabilitást (a rácshibák számának növekedését) idéznek elő a szilárdság növelése céljából. Termikus úton megfelelő hűlési körülmények biztosításával, például acélok edzésével (gyors hűtésével) érhetünk el metastabil állapotot: az így képződött martenzit kémiailag és topológiailag is metastabil – a ferrit rácsába befagyott C-atomok következtében kemény, rideg lesz.

A topológiai rendezetlenség elérhet olyan szintet, hogy kristályrácsról már gyakorlatilag nem beszélhetünk – ezt nevezzük amorf vagy üvegállapotnak. Az amorf szerkezetet szintén közelíthetjük szilárd állapotban végzett mechanikus alakítással: például nagy energiájú őrléssel [74] vagy könyöksajtolással (ECAP) [35]. Az így előállított anyagok mikroszerkezete amorf, azonban kristályos alapanyagból indul ki, így őrizni fog kristályos jegyeket (szemcsehatárok, nanokristályok stb.), emiatt nem nevezhető tökéletes üvegállapotnak.

Az amorf szerkezet elérésének másik módja az olvadék állapotból való extrém gyors hűtés, amellyel gyakorlatilag nem hagyunk időt a kristálycsíra-képződésre és növekedésre, olvadt állapotban fagyasztjuk be az anyagot. Ennek feltétele, hogy olyan nagy legyen a hűtési sebesség, hogy a kristályosodáshoz szükséges atomi átrendeződés, illetve az ehhez szükséges diffúziós folyamatok ne játszódhassanak le. Egy adott hőmérséklet alatt (T_g üveg-átalakulási hőmérséklet) az olvadék viszkozitása megközelíti a kristályos anyagra jellemző értéket, így a diffúzió olyan mértékben lelassul, hogy az anyag gyakorlatilag befagy olvadék állapotban – ezt hívjuk üvegállapotnak.

Nem minden anyag kerülhet üvegállapotba, ezt adja meg az üvegképzési hajlam (GFA). Alapfeltétel az üvegállapot eléréséhez, hogy a kristályosodás az olvadék állapothoz képest megfelelően nagy atomi – kémiai és topológiai – átrendeződéssel járjon. Ennél fogva egykomponensű rendszerek nem üvegképzőek, de például egymást szilárd állapotban nem oldó, mély eutektikumot képző fémek igen. Terjedelmi okok miatt az üvegképzés témakörének mélyebb ismertetésétől eltekintek, az irodalomban több leírást találunk erről a témakörről (például [75]).

2.1.1 Gyorshűtési technikák

Az üvegállapot eléréséhez szükséges minimális hűlési sebesség elérése alapvetően korlátozza az üvegfémek gyártását: mivel anyagon belül csak hővezetéssel történhet hőelvonás, a gyártható darabok mérete – legalább egy irányban – korlátozott. Ennek a korlátnak a kitolása csak az üvegképzési hajlam növelésével lehetséges. (Az üvegfémek jó mechanikai tulajdonságait kihasználva széles körben lehetne azokat alkalmazni, amennyiben megfelelő geometriák és keresztmetszetek kialakíthatók lennének – ez manapság egy aktívan kutatott terület [76].)

A hőelvonás módja szerint kétféle technikáról beszélhetünk: hővezetéssel vagy hőátadással történő hőelvonásról. A hűtés tisztán hővezetéssel csak úgy történhet, ha a minta saját anyaga vonja el a hőt – vagyis annak csak egy részét olvasztjuk meg. Erre tipikus példa az anyag felületének nagy energiájú lézer-impulzusokkal történő megolvasztása [77], amely után a felület gyorsan visszahűl. Így azonban a tömbi anyagnak csak a felületi rétege lesz amorf, az alkalmazhatóság azokra az esetekre korlátozódik, amikor a megfelelő felületi tulajdonságok elérése a cél.

Teljes keresztmetszetében amorf anyagok előállítása termikus úton csak hőátadással történő hűtéssel lehetséges, vagyis az olvadékot egy nagy hőkapacitású, hideg felülettel kell érintkezésbe hozni. Erre számos technológiát kidolgoztak – ezek részletes bemutatása megtalálható a [78] irodalomban. Az általam is használt, talán legnagyobb volumenű, folyamatos gyártási technológia az un. melt-spinning eljárás. Ennek lényege, hogy az olvadékot egy fúvókán keresztül egy gyorsan forgó henger palástfelületére lőjük, amely megszilárdulva folyamatos szalag formájában válik le a hengerről. A mintáim készítésének pontos menetét a 3.5.2. fejezetben ismertetem.

2.1.2 Mikroszerkezet

Az üvegfémek szerkezete nélkülözi a hosszútávú atomi rendet, a kristályos állapotra jellemző periodikusságot, a teljes anyag egy fázisnak tekinthető. Az első feltételezések szerint az atomok teljesen rendezetlenül, véletlenszerűen helyezkednek el. Ezen alapul a DRPHS (Dense Random Packing Hard Spheres) modell, amely az atomokat véletlenszerűen elhelyezkedő, tömör golyókként írja le [79]. Ezzel szemben már korai vizsgálatok – és azóta számos bizonyíték – is alátámasztják, hogy a valóságos üveg-szerkezetben is vannak alapvető szabályszerűségek, amelyek befolyásolják az anyag tulajdonságait, viselkedését.

Alapvető tény, hogy egy gyorshűtött minta magán hordozza a gyártási eljárás sajátosságait: a gyártás irányítottságából fakadó fizikai-kémiai **anizotrópiát**. Ennek megfelelően például más tulajdonságokkal rendelkezik egy melt-spinning eljárással készült gyorshűtött szalag hengerrel érintkező és szabad felszín felőli része. Ugyanígy, a különböző hűtési sebességgel készített minták tulajdonságai is eltérőek – jóllehet ugyanolyan összetételűek és egyaránt amorf szerkezetűek.

Az üvegfémek mikroszerkezete befagyott olvadéknak tekinthető. Újabb vizsgálatok kimutatták, hogy a fagyáspont környékén az olvadékban megindul az atomok rendeződése, a kristályosodás szempontjából kedvező atomi csoportok kialakulása, amely a folyadék túlhűtésével egyre nagyobb arányban van jelen – ezt az irodalom **klaszterképződés**nek nevezi [78]. Az olvadék gyorshűtésekor a klaszteres szerkezet belefagy a mintába, illetve a jelenség tovább folytatódhat

üvegállapotban. Ennek elősegítője lehet például a mintában oldott, mobilis hidrogén atom, mely a fémötvözet atomi kapcsolatait fellazíthatja, átrendezheti [75].

A hidrogénoldódás leírására alkották meg J. H. Harris és szerzőtársai azt a modellt [62], mely segítette a folyamat termodinamikájának jobb megértését. Ez a modell az amorf szerkezet leírására is egy szemléletes, későbbi vizsgálati eredmények által megerősített leírást ad. A **Harris-Curtin-Tenhover modellt** a Ni-Zr üvegfém rendszer leírására találták ki, de analóg módon használható bármely amorf szerkezet leírására. E szerint az amorf Ni-Zr rendszer felépíthető az alkotó atomok négyes csoportjaiból, mint torzult, elemi tetraéderekből. Ezek lehetnek: Zr_4, Zr_3Ni, Zr_2Ni_2, $ZrNi_3$ illetve Ni_4, melyek aránya a minta összetételétől függ. Az elméleti számítások és a kísérleti eredmények egybeesése arra utal, hogy az ilyen elemi atomcsoportok az ötvözetben valóságosan is jelen lehetnek, a kristályosodást megelőző, kristályos fázisokat (Zr, Zr_2Ni, ZrNi, $ZrNi_3$, Ni stb.) „előkészítő” klaszterekként – jóllehet, erre direkt bizonyítékot eddig nem találtam az irodalomban.

2.1.3 Szerkezeti relaxáció

Az üvegállapot és a stabil, kristályos szerkezet között fennálló potenciálgát tulajdonképpen a nagyon lassú diffúzió. Ennél fogva az üvegállapot valójában egy instabil szerkezet, mely hosszú távon folyamatosan alakul, átrendeződik a kisebb energiaszint felé haladva. Ezt a folyamatot hívjuk szerkezeti relaxációnak. *Szobahőmérsékleten sok esetben annyira lelassul a relaxáció, hogy gyakorlatilag folyadék állapotban „befagyottnak” tekintik a szerkezetet, ezért elterjedt az üvegállapotot metastabil szerkezetként kezelni.*

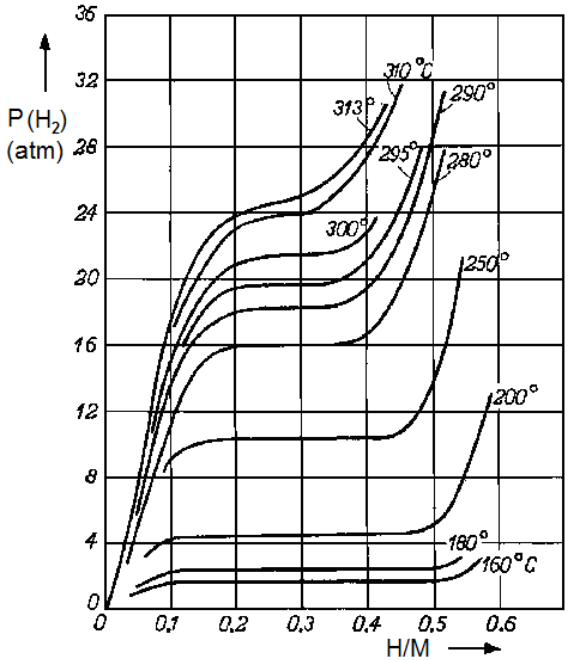
Ahogyan a mikroszerkezet instabilitása lehet topológiai vagy kémiai, úgy relaxáció szempontjából is beszélhetünk topológiai átrendeződésről (TSRO: Topological Short Range Ordering) és kémiai átrendeződésről (CSRO: Chemical Short Range Ordering) [75]. A TSRO hajtóereje a mikroszerkezetbe befagyott **szabad térfogatok csökkenése** [108], az atomok geometriai átrendeződésével járó energia-felszabadulás, míg a CSRO hajtóereje a kémiai **kötések átrendeződésé**vel járó kedvezőbb energiaállapot elérése. Mivel az atomok átrendeződésével a kötésállapot is megváltozik és viszont, a kétféle relaxáció egymástól nem elválasztható, legfeljebb az egyik vagy a másik dominanciájáról beszélhetünk. Alapvetően elmondható, hogy a CSRO során reverzibilis és irreverzibilis folyamatok is lejátszódnak, míg a TSRO általában irreverzibilis folyamat [75].

2.2 A fém-hidrogén rendszer termodinamikája

A hidrogén a fémekben alapvetően kétféle módon lehet jelen: oldott állapotban (szilárd oldatként) vagy új fázist alkotva a fémmel. A szilárd oldatra jellemző, hogy a hidrogén gyengén kötött, az alapanyagon belül mozgékony, azonban az oldékonyság korlátozott. *Az oldott hidrogén mennyiségét a hidrogén atomok és fém atomok számának arányával, a H/M értékkel szokás jellemezni. Mg esetében az oldékonysági határ H/M = 0,02 [102] 350°C-on és 2 MPa nyomáson.* Amikor a hidrogéntartalom átlépi az oldékonysági határt, a fém kristályrácsának kismértékű átrendeződésével/torzulásával fémhidrid fázis kezd kiépülni. Ez a folyamat első rendű fázisátalakulás (mely csíraképződéssel és növekedéssel jár), ennél fogva az anyag fizikai-kémiai

tulajdonságai (akár jelentősen) megváltoznak [75]. Nagy mennyiségű hidrogént csak hidrid fázis formájában képesek tárolni a fémek: a H/M arány itt már elérheti a 2-t (pl. MgH_2 esetében).

A hidrogén elnyelés minden esetben egy egyensúlyra vezető reakció, mely a szabad (nem kötött) hidrogénközeg és az elnyelt (oldott vagy hidridként kötött) hidrogénmennyiség között játszódik le. Az egyensúlyt adott abszorbens esetén a külső hidrogéngáz nyomása és a környezeti hőmérséklet befolyásolja. Ennek megfelelően az anyagok hidrogénabszorpciós tulajdonságait az un. PCT diagrammal szokás jellemezni, mely a külső hidrogénnyomás (P) és az egyensúlyi hidrogéntartalom (C) összefüggését adja meg különböző hőmérsékleteken (T).

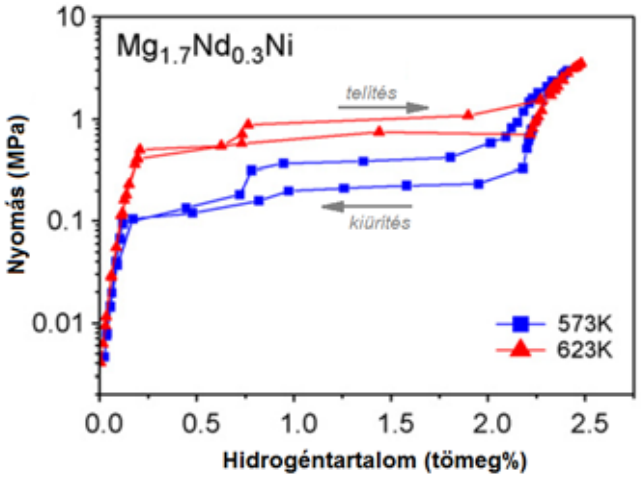


2.1. ábra: A palládium PCT diagramja [64].

Adott hőmérsékleten a diagramnak van egy jellegzetes vízszintes szakasza, az un. plató. Ez a szakasz a hidrid fázis képződésének felel meg: ekkor az alapötvözet szerkezetétől eltérő, új fázis jön létre (elsőrendű fázisátalakulás). A rendszer ezalatt már a hidrid képződéshez „előkészített”, aktivált állapotban van, így a csíranövekedés a külső hidrogénnyomás növelése nélkül végbemegy [75]. Miután a hidrid fázis képződése lejátszódott, a rendszer ismét csak a nyomás növelésének hatására képes további hidrogénfelvételre. A hidrid fázis stabilitása a hőmérséklet emelésével csökken, így a plató is egyre zsugorodik, sőt el is tűnik magas hőmérsékleten (lásd 2.1. ábra). A görbék plató előtti szakasza az alapfémben, míg a plató utáni szakasza a hidridben oldott hidrogéntartalomnak felel meg.

Többkomponensű rendszerekben a különböző fázisokhoz különböző egyensúlyi nyomások tartozhatnak: a 2.2. ábrán látható mérési eredmény szerint a $Mg_{1.7}Nd_{0.3}Ni$ minta hidrogénezésekor kimutatható egy alacsonyabb nyomású, keskenyebb plató, mely a MgH_2 fázishoz tartozik, valamint egy nagyobb nyomású, szélesebb plató, ami a Mg_2NiH_4 fázis egyensúlyi hidrogéntartalmának felel meg [65].

Elméletileg az egyensúlyi hidrogéntartalom görbéje hidrogén-telítésnél és kiürítésnél megegyezik, azonban valós (nem egyensúlyi) vizsgálati körülmények között hiszterézis mutatható ki: a telítési görbe mindig a kiürítési görbe fölött (nagyobb nyomáson) van.



2.2. ábra: $Mg_{1.7}Nd_{0.3}Ni_1$ gyorshűtött (nanokristályos) ötvözet PCT diagramja [65].

2.2.1 Fém-hidrogén szilárd oldat

A hidrogénoldódás termodinamikája

A *hidrogén gáz – oldott hidrogén* rendszerre jellemző egy termodinamikai egyensúly, amit az oldódás során lejátszódó folyamatok entalpiája (H_2 disszociáció, adszorpció, oldódáshő, diffúzió aktiválási energiája) határoz meg. Ezek közül a hidrogén disszociációja erősen endoterm folyamat (E_{dissz} = 435 KJ/mol H_2 ≈ 4,5 eV [66]), míg az adszorpció és az oldódás exoterm (lásd 2.7. ábra). Így a teljes folyamat lehet endoterm és exoterm is. Előbbi csoportba tartozik pl. a Ni, Fe, Cu, Pt, melyek hidrogén oldó képessége csekély, de a hőmérséklet emelésével növekszik az egyensúlyi oldott hidrogéntartalom. Exoterm módon oldják a hidrogént a Pd, V, Ta, Ti, melyek jelentős mennyiségű hidrogént képesek oldani, de a hőmérséklet emelésével az egyensúlyi oldott hidrogénmennyiség csökken (lásd 2.4.ábra).

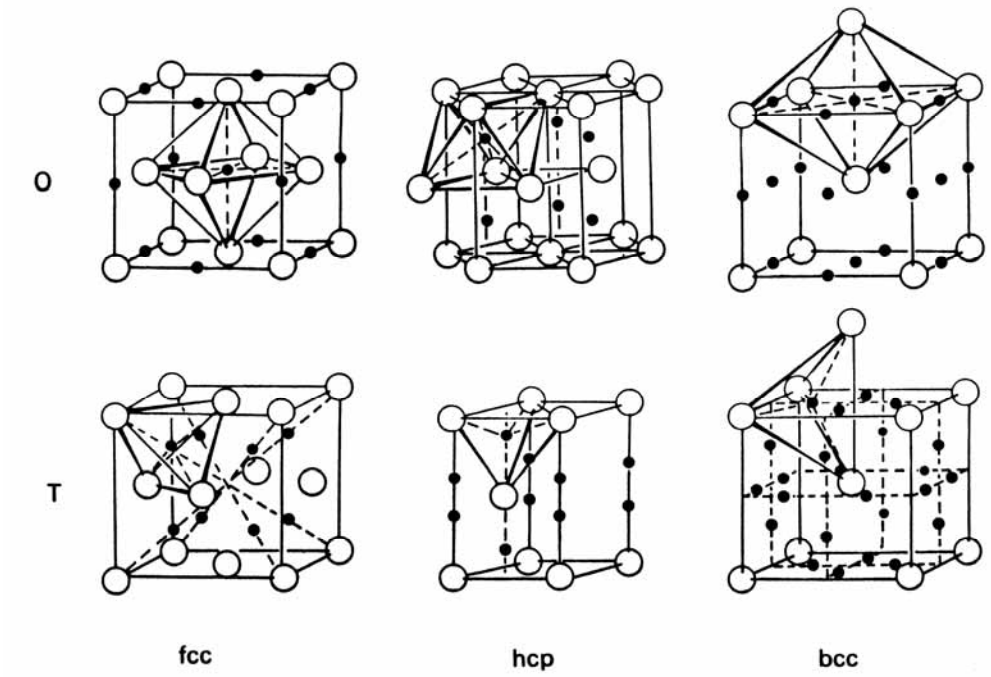
A hidrogénoldódás topológiája

Az oldott hidrogén a fém rácsában interstíciós helyeket foglal el. Az alapfém rácsától függően különböző számú és helyzetű interstíciós hely áll rendelkezésre a hidrogén atomok számára – ezt mutatja be a 2.3. ábra és a 2.1. táblázat. Az interstíciós helyek száma elméletileg meghatározza a maximálisan oldható hidrogénmennyiséget, a gyakorlatban azonban már jóval az interstíciós helyek telítődése előtt megindul az átkristályosodás: a hidridképződés folyamata.

2.1. táblázat: Interstíciós helyek száma és mérete különböző kristályrácsokban [6]

Kristályrács		fcc és hcp (c/a=1.633)		bcc	
Interstíciós helyek	Elrendeződése	Oktaéderes	Tetraéderes	Oktaéderes	Tetraéderes
	Száma	1	2	3	6
	Mérete*	0,414	0,225	0,155	0,291

*a fématomok méretéhez viszonyítva



2.3. ábra: Oktaéderes (O) és tetraéderes (T) interstíciós helyek különböző kristályrácsokbam [6]

A hőmérséklet hatása a hidrogénoldódásra

Fémek egyensúlyi oldott hidrogéntartalmának meghatározására (állandó nyomáson) az irodalom a következő képletet veszi alapul:

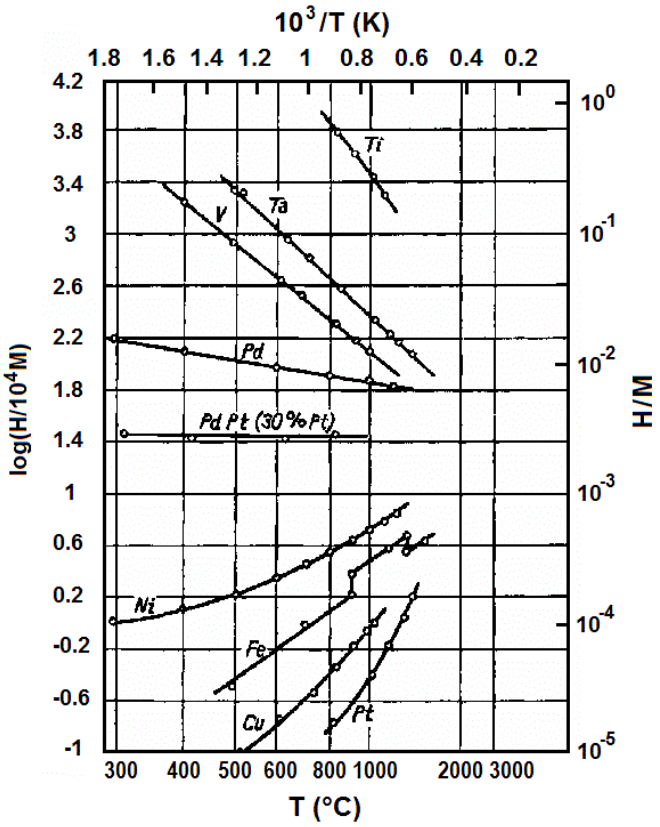
$$\ln C = \frac{\Delta H}{R \cdot T} + b\,, \tag{1}$$

ahol ***C*** az oldott hidrogén-koncentráció, ***ΔH*** az oldódáshő, ***R*** az egyetemes gázállandó, ***T*** a hőmérséklet, ***b*** pedig az anyagra jellemző konstans [75].

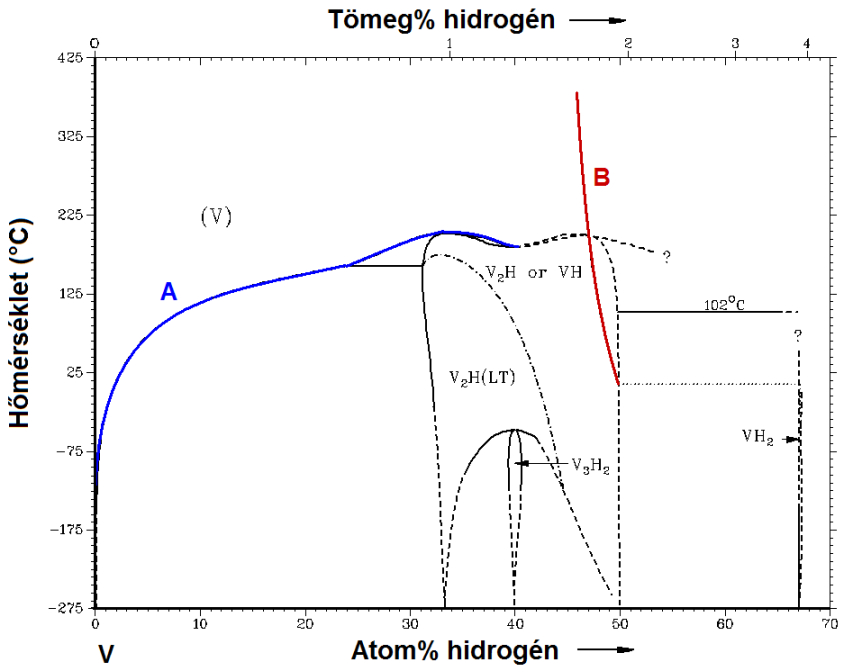
Az (1) képlet szerint ***log C*** és ***1/T*** között lineáris összefüggés van, megfelelő koordinátarendszerben ábrázolva tehát egyenest alkotnak. Ezt láthatjuk a 2.4. ábrán az exoterm fémek (Ti, Ta, V, Pd), valamint a 2.6. ábrán Cr és Ni esetében.

Az egyensúlyi hidrogéntartalom mellett a fémeknek gyakorlati szempontból is fontos jellemzője a maximális oldható hidrogénmennyiség, vagyis az a hidrogéntartalom, ami fölött a hidrogén új fázisként (hidrid fázis, gáz fázis stb.) van jelen az anyagban. Ez a hőmérséklet emelésével mindig növekszik.

A 2.5. ábra a maximális oldható hidrogéntartalmat (A) valamint az egyensúlyi hidrogéntartalmat (B) mutatja 1 atm hidrogén nyomás esetén V-H rendszerre. A diagramon látható, hogy 200°C alatt az egyensúlyi hidrogéntartalom egy része – az oldott hidrogénhányad mellet – már hidrid fázis (VH, V_2H stb.) formájában van jelen az anyagban.



2.4. ábra: Egyensúlyi oldott hidrogéntartalom a hőmérséklet függvényében különböző fémekben 1 atm külső hidrogénnyomás mellett [5]



2.5. ábra: V-H fázisdiagram, kék vonallal (A) jelölve a maximális oldható hidrogéntartalom, piros vonallal (B) az egyensúlyi hidrogéntartalom 1 atm nyomás mellett [67].

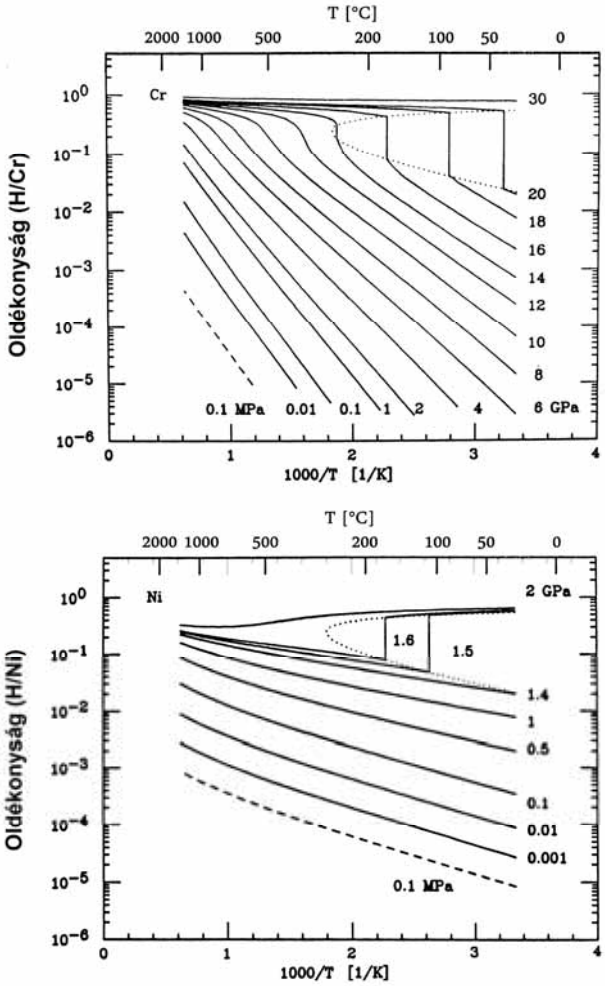
A nyomás hatása a hidrogénoldódásra

A nyomásnövekedés a *H_2 gáz – oldott hidrogén* rendszer egyensúlyát a hidrogénoldódás felé tolja el. A gázközeg nyomása és az egyensúlyi oldott hidrogéntartalom között a Sieverts-törvény teremt egyértelmű összefüggést (állandó hőmérsékleten):

$$Q = C \cdot \sqrt{P_{H_2}}\ , \qquad (2)$$

ahol ***Q*** az egyensúlyi oldott hidrogéntartalom, ***C*** az adott hőmérsékleten 0,1 MPa nyomás mellett oldott egyensúlyi hidrogéntartalom és $\boldsymbol{P_{H_2}}$ a hidrogén parciális nyomása a gáz közegben.

A nyomás bizonyos határon túl növelésével a hidrogéntartalom átlépi az oldékonysági határt és új fázist hoz létre – aminek a leírására a Sieverts törvény már nem alkalmazható. A 2.6. ábra Cr és Ni esetében mutatja a nyomás növekedésével az egyensúlyi hidrogéntartalom növekedését. Extrém nagy nyomáson (Cr esetében 14 GPa, Ni esetében 1.4 GPa fölött) a hidrid fázis megjelenésére utaló függőleges szakaszok jelennek meg a görbéken, habár normál körülmények között sem a Cr, sem a Ni nem képez a hidrogénnel közös fázist.

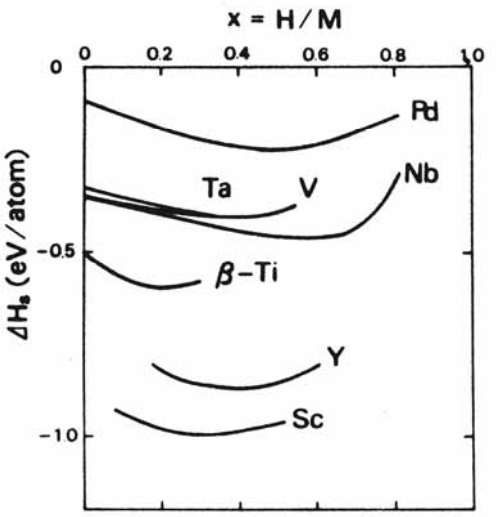


2.6. ábra: Egyensúlyi hidrogéntartalom a hőmérséklet függvényében különböző nyomásokon Cr (bal o.) és Ni (jobb o.) esetében [6]

A hidrogéntartalom hatás a hidrogénoldódásra

A hidrogén oldódáshője kis koncentráció esetén független a hidrogéntartalomtól, nagy hidrogénkoncentráció mellett azonban – a szabad térfogatok telítődésével – a fémben oldott hidrogénatomok már egymással is kölcsönhatásba lépnek, megváltoztatva így az oldódáshőt. Mérések szerint a hidrogén oldódáshője minimumos görbét mutat a hidrogéntartalom függvényében (lásd 2.7. ábra).

Hasonló tendenciát láthatunk a diffúziós együttható hidrogéntartalom-függésében (2.16. ábra), mely szintén az oldott hidrogén atomok egymásra hatásának megnyilvánulása.



2.7. ábra: a hidrogén oldódáshője különböző fémekben a hidrogéntartalom függvényében [6]

2.2.2 Hidrogén hidrid fázisban

Ha a hidrogéntartalom átlépi az adott hőmérsékleten mérhető oldékonysági határt, az alapfém rácsának ártrendeződésével új fázis alakul ki. Ez elsőrendű fázisátalakulás, mely a fém fizikai tulajdonságaiban ugrásszerű változást eredményez. Megindulása csíraképződéshez kötött, a hidrogéntartalom további növelése pedig a hidrid fázis növekedését okozza. Mivel a hidrid fázis képződéshője konstans, a fázis növekedése egy állandó termodinamikai egyensúly (állandó hőmérséklet és hidrogén-nyomás) mellett megy végbe, mindössze a hidrogén utánpótlást kell biztosítani.

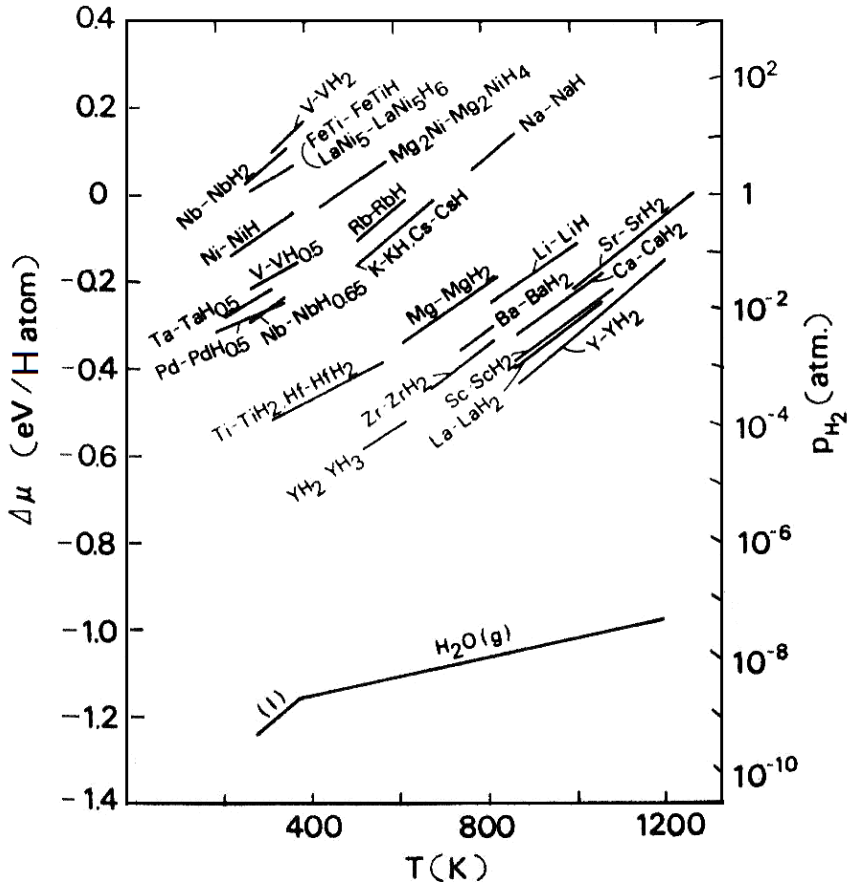
2.2. táblázat: A fémek és félfémek hidridjei, és kötési energiáik szobahőmérsékleten (298K, ΔH_f [kJ/Mol H_2]) [1]

Ionos		Fémes										Kovalens				
LiH -176																
NaH -117	MgH_2 -75											$(AlH_3)_x$				
KH -117	CaH_2 -176	ScH_2 -201	TiH_2 -126	VH (-59)	CrH (-17)	MnH (-17)	FeH (+34)	CoH (+34)	NiH (+17)	CuH 21			GaH_6	GeH_4	AsH_3	
RbH -109	SrH_2 -188	YH_2 -226	ZrH_2 -163	NbH (-75)	MoH (+17)	TcH (+50)	RuH (+67)	RhH (+38)	PdH -38				InH_3	SnH_4	SbH_3	TeH_2
CsH -100	BaH_2 -176	LaH_2 -209	HfH_2 -134	TaH_2 (-59)	WH (+42)	ReH (+92)	OsH (+84)	IrH (+67)	PtH (+17)				(TlH_3)	PbH_4	BiH_3	(PoH_2)
	$(Re)H_3$	PrH_2 -209	NdH_2 -209		SmH_2 -222		GdH_2 -201				ErH_2 -226					

() jelzi, hogy az adott hidrid képződéshője, összetétele vagy előállíthatósága nem egyértelmű

A fémek elektronegativitásuk függvényében különböző jelleggel kötik meg a hidrogént: az I-II. főcsoport elemei leginkább ionos jellegű kötést alakítanak ki sószerű hidridet létrehozva. A III-X. főcsoport elemei fémes kötésű hidridet képeznek, míg a nagy elektronegativitású elemek – a hidrogén elektronját megkötve – kovalens kötésű vegyületet alkotnak a hidrogénnel (lásd H_2O, szénhidrogének stb.). Kisebb kötési energiájuk, ezáltal kisebb stabilitásuk miatt leginkább a fémes hidridek alkalmasak reverzibilis hidrogéntárolásra.

A hidridek képződéshőjét a hőmérséklet függvényében (a hidrogén Ellingham diagramja) a 2.8. ábra mutatja. A diagramon látható, hogy a hőmérséklet növelésével valamennyi hidrid képződéshője növekszik, vagyis magas hőmérsékleten a hidridek destabilizálódnak. Amennyiben a hőmérséklet emelésével – adott nyomás mellett – elérjük a 0 eV kötési energiát, a hidrid termikusan elbomlik. Adott anyagra így tehát meghatározható az a nyomás- és hőmérséklet-tartomány, melyben a fémhidrid tároló üzemelhet: az egyensúlyi P-T állapothoz képest alacsonyabb hőmérsékleten/magasabb nyomáson a tároló felveszi és hidrid formájában megköti a hidrogént, míg a hőmérséklet emelésével/nyomás csökkentésével a hidrid elbomlik, a hidrogén felszabadul.



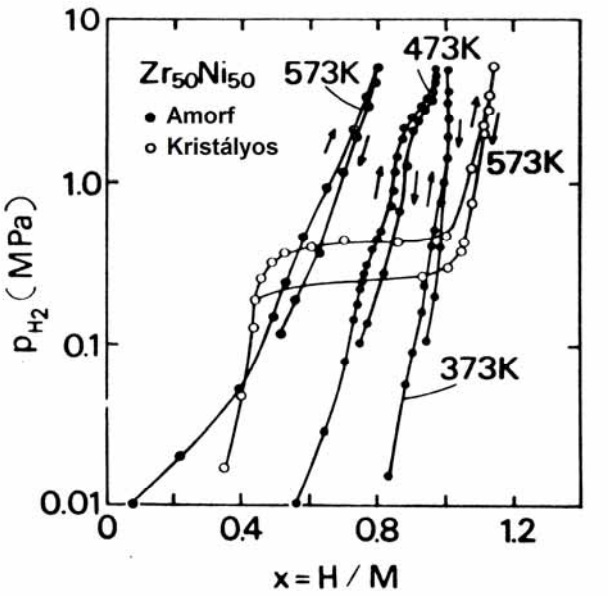
2.8. ábra: Hidridek képződéshője a hőmérséklet függvényében (Ellingham diagram) [6]

2.2.3 Hidrogén amorf fémötvözetekben

Az amorf fémötvözetek a kristályos szerkezetű ötvözetekhez hasonló hidrogéntároló kapacitással rendelkeznek, azonban a megkötés folyamata a mikroszerkezetből adódóan eltérő: Mivel nem rendelkeznek szabályos mikroszerkezettel, nem választhatjuk külön az oldódás és a

hidrid fázis képződés folyamatát. Nincsenek a hidrogén számára kitüntetett helyek, energiaszintek, e helyett a kötési energiának egy eloszlásával jellemezhetők az amorf szerkezetben rendelkezésre álló atomi pozíciók [83]. Ennek megfelelően a felvett hidrogén atomok az alacsony energiaszintű, nagyobb térfogatú helyeket foglalják el először, majd fokozatosan töltik fel az egyre magasabb energiaszintű helyeket – az atomszerkezet egyre nagyobb torzulását okozva.

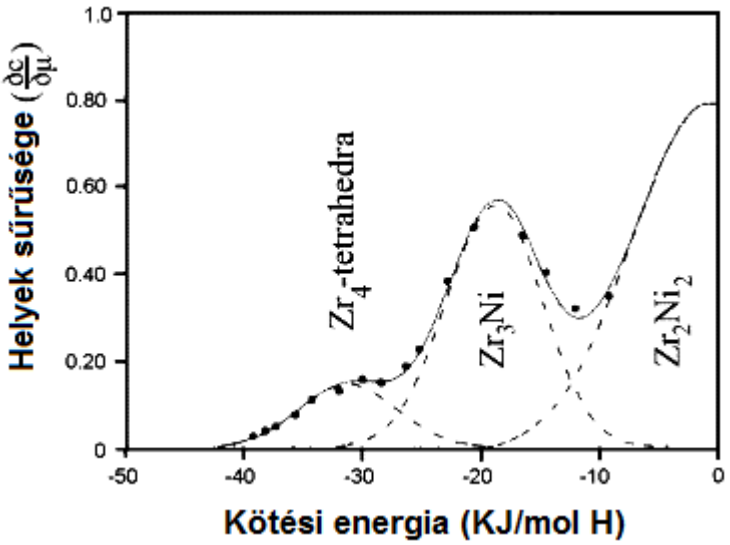
Ezt a modellt bizonyítja a 2.9. ábrán látható mérési eredmény: míg kristályos ötvözetben a hidrid fázis képződéshőjének megfelelően nagymértékű hidrogénfelvétel (illetve leadás) történik állandó nyomáson (ez a már említett plató), amorf ötvözetnél ilyen nem tapasztalható, a hidrogénfelvétel/-leadás a nyomás növelésével nagyjából egyenletesen változik.



2.9. ábra: Egyensúlyi hidrogéntartalom a hidrogénnyomás függvényében kristályos (○) és amorf (●) NiZr ötvözetben [6]

Mivel amorf ötvözetekben nem épül ki hidrid fázis, az irodalomban gyakran úgy kezelik ezen ötvözetek hidrogénabszorpcióját, mintha a teljes tartományban oldódás történne. Ennek megfelelően a szilárd oldatokra jellemző Sieverts-törvényt is alkalmazzák amorf ötvözetekre – mint azt a 2.21. ábrán látható mérési eredmény mutatja, ez a közelítés az oldott hidrogén legnagyobb koncentráció-tartományában elég jól modellezi a valóságot.

Harris, Curtin és Tenhover 2.1.2. fejezetben ismertetett modellje szerint az amorf szerkezet az őt alkotó atomokból álló elemi tetraéderek véletlenszerű, torzult rendszeréből épül fel. Minden egyes elemi tetraéder típushoz tartozik a hidrogén számára egy kötési energia, amely a tetraéderek különböző mértékű torzulása miatt egy energiaszint-eloszlásként jelenik meg. A teljes ötvözetre nézve a rendelkezésre álló energiaszintek az egyes elemi cellákhoz tartozó kötési energia eloszlások összegéből adódik. A modellt alátámasztja a 2.10. ábrán bemutatott mérési eredmény: itt a $Ni_{50}Zr_{50}$ ötvözetben lehetséges, hidrogént megkötni képes egyes elemi cellák (Zr_4, Zr_3Ni, Zr_2Ni_2) kötési energia-eloszlását láthatjuk szaggatott vonallal, ezek összegét folytonos vonallal. Erre az elméleti eloszlásra jól illeszkedik a hidrogén atomok kötési energiáinak mért eloszlása (pontokkal jelölve).

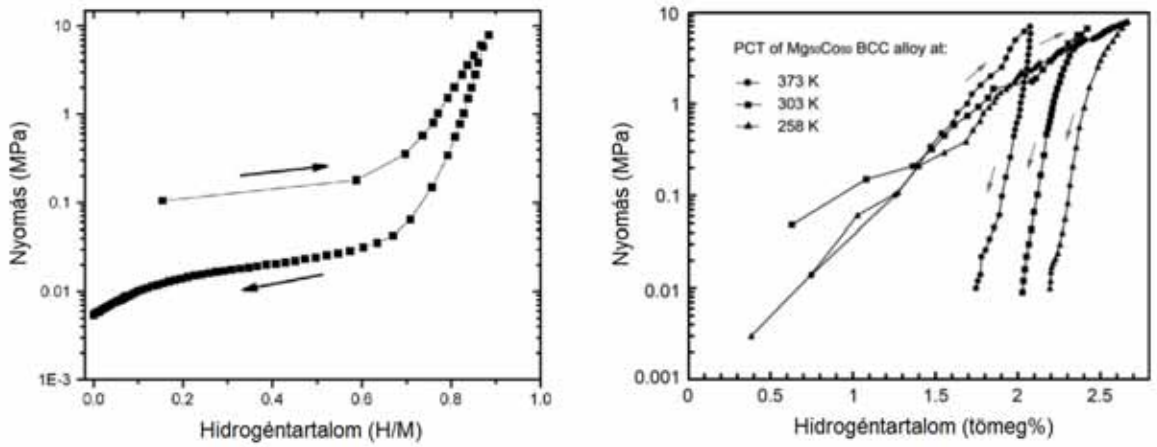


2.10. ábra: Különböző energiaszintű helyek eloszlása amorf $Ni_{50}Zr_{50}$ ötvözetben. Egyenes és szaggatott vonallal a számított, pontokkal a mért értékek [1]

2.2.4 Hidrogénelnyelés nanokristályos fémötvözetekben

Az irodalomban gyakran előfordulnak nanokristályos anyagok, mint hidrogén abszorbens ötvözetek. Ezeket amorf ötvözetek hőkezelésével vagy mechanikus őrléssel állítják elő. Tulajdonságaikban keverednek a kristályos és az amorf jellemzők: a krisztallitméret csökkenésével a kristályos anyagokra jellemző plató elkeskenyedik, az abszorpció és deszorpció közötti hiszterézis megnő. A tulajdonságváltozások hátterében a szemcsehatárok mennyiségének növekedése és a hidrid fázis csíraképződési folyamatának fokozatosan növekvő gátoltsága áll: néhány nanométeres szemcsék esetén már nem áll rendelkezésre a szemcsén belül kellő számú hidrogén atom a kritikus csíra eléréséhez, ez hátráltatja a hidrid fázis kialakulását, az abszorpciós plató felfelé tolódik [81]. Meg kell említeni továbbá a krisztallitméret csökkenésével javuló kinetikát, amit a következő fejezetben tárgyalok részletesen.

A 2.11. ábrán két ultra-finomszemcsés ötvözet PCT diagramja látható: a szemcseméret 10 nm nagyságrendbe csökkentése jelentős hiszterézist eredményez, míg 1-5 nm-es szemcseméret esetén a PCT diagram jellege már az amorf anyagokéhoz áll közelebb.



2.11. ábra: Mechanikus őrléssel előállított, nanokristályos ötvözetek PCT diagramjai: baloldalon $TiV_{1.6}Mn_{0.4}$ 11 nm-es szemcseméretettel [109], jobboldalon $Mg_{50}Co_{50}$ 1-5 nm-es szemcseméretettel [27]

2.3 Az abszorpciós tárolás elmélete

2.3.1 A hidrogénabszorpció kinetikája

A termodinamikai alapok ismertetése után a hidrogénelnyelés kinetikai sajátosságait mutatom be: az abszorpció részfolyamatait, azok jellemzőit, illetve a folyamatok sebességét befolyásoló tényezőket.

Az irodalom a hidrogén-elnyelés folyamatában általában négy szakaszt különböztet meg:

1. ***A H_2 megkötése a felületen (adszorpció)***
2. ***A H_2 disszociációja H-H atomokra***
3. ***A H-atomok diffúziója a felületről az anyag belsejébe***
4. ***A H-atomok diffúziója az anyagon belül***

Az abszorpciós tárolás kinetikája szempontjából fontos ismernünk, hogy melyik folyamat a sebesség-meghatározó, hiszen a leglassabb folyamat korlátozza a teljes hidrogénelnyelési folyamat sebességét. Az irodalom két fő kérdéskört tárgyal ezzel kapcsolatban, amelyek kedvezőtlen esetben korlátozó tényezői lehetnek az abszorpciónak: a felületen lejátszódó folyamatokat (1-3. lépés), illetve a hidrogén diffúzió sebességét (4. lépés). A következőkben e témaköröket mutatom be részletesebben, majd ismertetek néhány elterjedt technikát, amivel a teljes hidrogén-elnyelési folyamat gyorsítható.

2.3.2 Felületi – kinetikai kérdések

A hidrogén elnyelésének az előző fejezetben ismertetett négy lépéséből három közvetlenül a felülethez köthető (adszorpció, disszociáció, diffúzió az anyag belsejébe). Ennek megfelelően a felület minőségének, oxidáltságának, katalitikus aktivitásának döntő szerepe van az abszorpció sebességében.

A hidrogéntároló anyagok a legyártott alapállapotban általában nem rendelkeznek kellő felületi aktivitással – katalitikusan inaktív, a hidrogén számára átjárhatatlan oxidréteggel borított a felszínük. Az első hidrogénezést megelőzően (vagy annak folyamán) legtöbbször szükséges egy un. felületi aktiválás a megfelelően aktív abszorbens felület létrehozására. Ennek az irodalomban több módja ismert.

Felületi aktiválási módszerek

A felületi oxidréteg eltávolítására vagy megfelelő morfológiájú oxidréteg kialakítására a [17] irodalomban találunk rendszerezetten egybegyűjtött módszereket:

- az oxidréteg mechanikus eltávolítása: elsősorban kísérleti vizsgálatoknál jöhet szóba ez a megoldás, saját vizsgálataim szerint kevésbé hatékony, mint pl. a maratással történő felületkezelés.

- az oxidréteg kémiai eltávolítása (maratás, elektrolízis): vizsgálataim során a HF-vizes oldatban történő maratást alkalmaztam. [1] irodalom alapján ennek felület- és katalitikus aktivitást növelő szerepe is van. Saját vizsgálataim alapján egy újabb hatásmechanizmust is kimutattam.

- az oxidréteg feltördelése: kihasználva az oxidréteg ridegségét illetve az oxid és a tömbi anyag eltérő hőtágulását, nagy hőmérsékleten történő hőkezeléssel a felületi oxidréteg feltörhető. A hatást erősíti, ha a hőkezelést hidrogénben végezzük, ekkor ugyanis a keletkező hidrid jelentősen kitágul, oxidmentes, aktív felületeket létrehozva. A módszer hatékonyságát növeli a hidrogén közeg erős dezoxidáló hatása is.

- az oxidréteg beoldása az alapanyagba: nem elterjedt megoldás

- a hidrogén számára átjárható, laza oxidréteg létrehozása: ennek a módszernek nagy előnye, hogy a felületet egyben meg is őrzi a további oxidációtól, kevésbé kell a mintát oxigéntől, felületi szennyezőktől védeni.

A felületen jelenlevő oxigén szerepére vonatkozóan érdekes eredményeket kaptak elméleti vizsgálatokkal [46]: e szerint az oxid – megfelelő morfológia esetén – katalitikus aktivitással segítheti a hidrogén disszociációt. Ezt az eredményt támasztja alá, hogy magnézium alapú porok mechanikus őrlésekor néhány tömeg% oxid (pl. Ce, La, V, Cr, Nb) hozzáadásával növekszik a por abszorpciós aktivitása (pl. [23, 37]). A hatás azonban itt is összetett: ezek a fémek önmagukban is katalitikus hatásúak, valamint a kemény oxidok is elősegítik a lágyabb magnézium szemcsék további aprózódását [88].

A felület aktiválására a gyakorlatban két módszer terjedt el leginkább:

1. Hosszú **hőkezelés hidrogén közegben**. Ennek hatása összetett: egyrészt a már említett módon, expanzió révén elősegíti az oxidréteg felrepedezését, másrészt a hidrogén oxigénhez való nagy affinitása révén dezoxidensként funkcionál. (A hidrogén közegben, magas hőmérsékleten való kezelés elterjedt dezoxidáló – oxigén elvonó módszer.) A megfelelő felületi aktivitást általában csak az első, felületaktivizáló hőkezelés utáni 3-4. töltési ciklus után érik el.

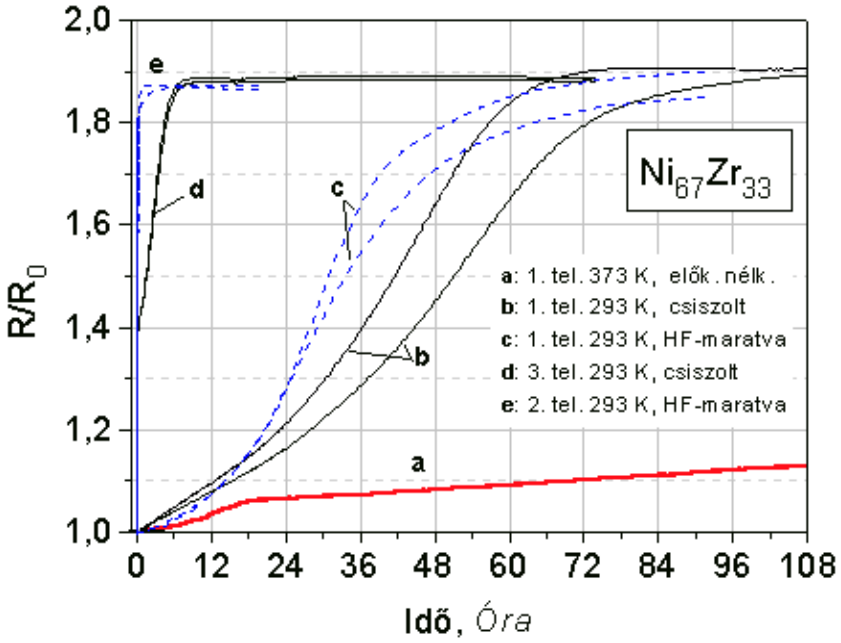
2. Az irodalomban nagyon gyakori az abszorbens anyag védőgázban végzett előzetes, vagy akár hidrogénezés közbeni **mechanikus őrlés**e. Ennek hatására az ötvözet szemcséi felaprózódnak, így a 2.3.4. bekezdésben ismertetésre kerülő mechanizmusok révén javul a kinetika. Az őrlés ezek mellett azt is eredményezi, hogy jelentős mennyiségű tiszta, oxidmentes, aktív felület keletkezik [18,98].

Az aktiválás folyamata, illetve az, hogy utána az abszorbens anyagot nagytisztaságú védőgáz közegben lehet csak kezelni, jelentősen korlátozza a gyakorlati alkalmazást. Ezért is nagy jelentőséggel bírnak azon eredmények, amelyekkel a készített ötvözet eredendően megfelelő felületi aktivitással rendelkezik. Magnézium ötvözetek esetében ez a nagy oxidációs hajlam miatt nem egyszerű feladat, de palládium ötvözésével feljegyeztek már bíztató eredményeket [18].

Saját vizsgálataim során NiZr és FeZr-alapú üvegfém minták esetében a HF-oldatban történő **maratás** megfelelő felületaktivitást biztosított, amit alátámasztott, hogy a további feltöltési

ciklusok sebessége nem növekedett jelentősen az első feltöltéshez képest. Mg-alapú minták esetében is alkalmaztam ezt a felület-előkészítési módszert – eredményeim szerint így az első feltöltés akár 10-szer gyorsabb volt, mint kezeletlen minták esetén. Jóllehet, a magnézium gyors oxidációja miatt a megfelelő felületi aktivitáshoz több feltöltési ciklusra volt szükség.

A 2.12. ábra $Ni_{67}Zr_{33}$ gyorshűtött szalag esetében mutatja a felület-előkészítés hatását (nincs, csiszolás, maratás) a feltöltési kinetikára. Az ellenállás-változás (R/R_0) méréséről, mint hidrogéntartalom-meghatározási módszerről bővebben a 3.1. fejezetben írok. Jelen esetben – azonos összetételű minták esetében – az R/R_0 érték a hidrogéntartalmak összehasonlítására alkalmas.



2.12. ábra: Felület-előkészítés hatása NiZr gyorshűtött minta feltöltési kinetikájára [1]

2.3.3 A hidrogén diffúziója fémekben

A felületen megkötött hidrogén transzportját az anyag belsejébe a diffúzió biztosítja, így ez a folyamat alapvetően befolyásolja a teljes feltöltési kinetikát. A kérdéskör azért is kiemelten fontos, mert a manapság széles körben vizsgált könnyűfém alapú abszorbens ötvözetek esetén az irodalomban legtöbbször a diffúziót jelölik meg szűk keresztmetszetnek [101].

A hidrogén atomok szilárd anyagon belüli diffúziójának hajtóereje a koncentráció-különbség. A diffúzió alapjelenségét Fick I. és II. törvénye írja le, mely szerint az anyagtranszport a

$$J = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} \tag{3}$$

egyenlettel jellemezhető, míg a koncentráció

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{4}$$

szerint alakul.

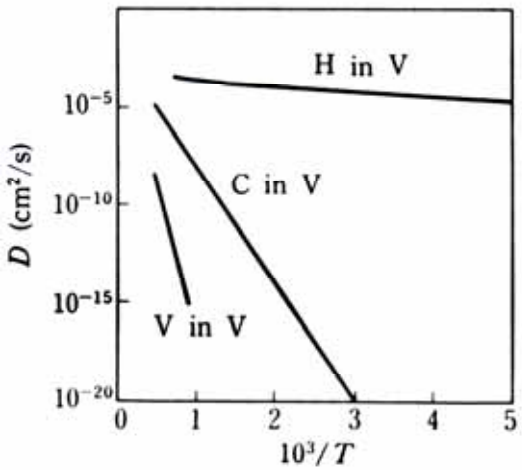
Az egyenletekben ***J*** az anyagáram, a diffúzió ***x*** irányú, ***c*** a diffundáló anyag koncentrációja, ***t*** az idő, ***D*** pedig a diffúziós együttható, mely hőmérséklet- és anyagfüggő:

$$D = D_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}, \tag{5}$$

ahol D_0 a kizárólag anyagfüggő, un. pre-exponenciális faktor, E_a a diffundáló atomok aktiválási energiája, mely szintén anyagfüggő, ***R*** az egyetemes gázállandó, ***T*** pedig a hőmérséklet. D_0 értéke – ami azt számszerűsíti, hogy a diffundáló atom milyen valószínűséggel lép ki a rácsban elfoglalt helyéről – a diffúzió atomi környezetének jellemzőiből számítható.

A diffúziós együttható tehát az anyagi jellemzők mellett a hőmérséklettől függ, ezt az összefüggést *Arrhenius*-i ábrázolással szokás bemutatni, mely a diffúziós együttható logaritmusát (vagy a diffúziós együtthatót logaritmikus skálán) ábrázolja általában ***1000/T (1/K)*** függvényében.

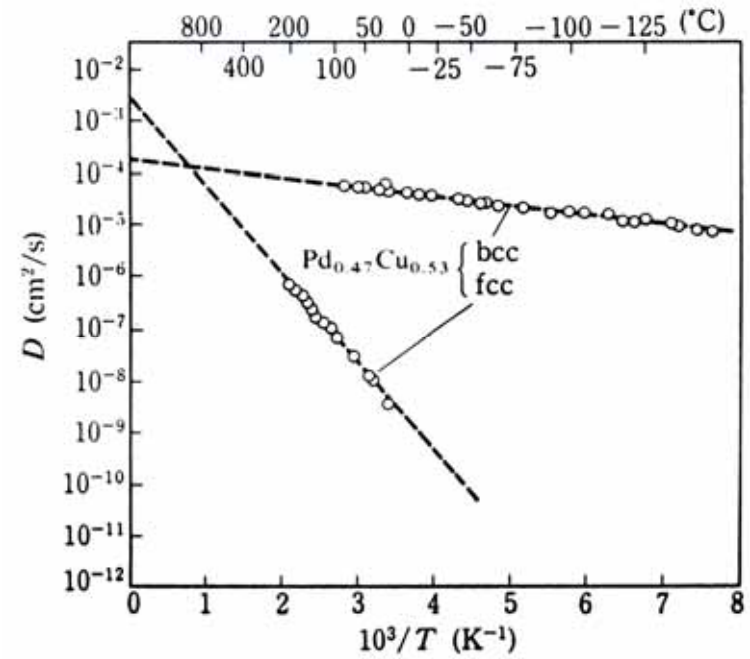
A hidrogénről általában elmondható, hogy kis méreténél fogva diffúziója a fémekben gyors, diffúziós együtthatója a folyadékokét megközelíti [6] – mint például a 2.13. ábrán látható, 333 K (60 °C) hőmérsékleten vanádiumban 15 nagyságrenddel gyorsabb a hidrogén diffúziója, mint a szén atomoké.



2.13. ábra: H, C és V diffúziós együtthatója vanádiumban [6]

A mikroszerkezet hatása a diffúzióra

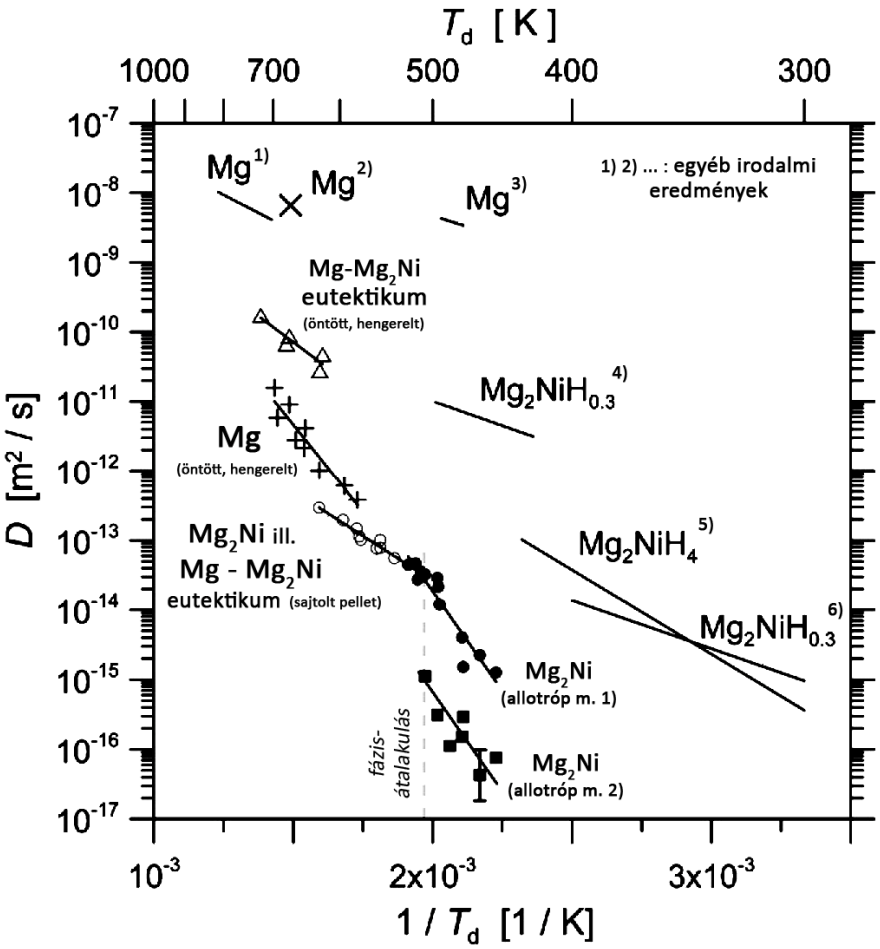
A diffúziós együttható függ az atomi szerkezettől: a diffundáló atom rácsban elfoglalt helyéből való kilépéshez szükséges aktiválási energiától (E_a), a jellemző atomi távolságoktól (a), a koordinációs számtól (z) és a jellemző rezgési frekvenciától (1/τ). Így anyagtól függetlenül, rácstípusok között is kvalitatív különbség van a diffúziós együtthatót tekintve: általában igaz, hogy a térközepes kockarácsban (bcc) gyorsabb a diffúzió, mint a lapközepes kockarácsban (fcc) a mélyebb potenciálgödör és a nagyobb távolságok miatt.



2.14. ábra: Hidrogén diffúziós együtthatója PdCu ötvözet metastabil (fcc) és stabil (bcc) rácsában [6]

Az eddig leírtak elméletileg homogén, kristályos rendszerekre érvényesek. Gyakorlatilag valós kristályos rendszerekre legtöbbször megfelelően alkalmazhatók, azonban a rácshibák és szemcsehatárok mennyiségének növekedésével az egyenletek egyre pontatlanabbul írják le a valós folyamatokat. A szemcsehatárok és az amorf mikroszerkezet sem kémiailag, sem topológiailag nem írható le olyan egyértelműen, mint kristályos szerkezetek, ennél fogva a diffúzió elméleti megközelítése is nehézkes, legtöbbször tapasztalati összefüggéseken alapul [84].

Általában igaz, hogy a szabad térfogat növekedésével nő a hidrogén számára rendelkezésre álló helyek száma, ezzel együtt gyorsul a diffúzió. Az irodalmi eredmények ezt legtöbbször alátámasztják: amorf anyagokban és szemcsehatárokon gyorsabb diffúziót határoznak meg, mint kristályos szerkezetben [82]. Ugyanakkor például LaNi ötvözet esetében amorf mintánál lassabb diffúziót mértek, mint kristályos mintánál [83]. A nemegyensúlyi (amorf, nanokristályos) ötvözetekben tehát a diffúziót számos paraméter (gyártási körülmény, összetétel, hűtés, hőkezelés, relaxációs állapot stb.) befolyásolja, így ezen anyagok diffúziós jellemzői csak méréssel határozhatók meg, illetve a hasonló összetételű anyagok diffúziós tulajdonságaiban is jelentős különbségek lehetnek, mint az a 2.15. ábrán látható.

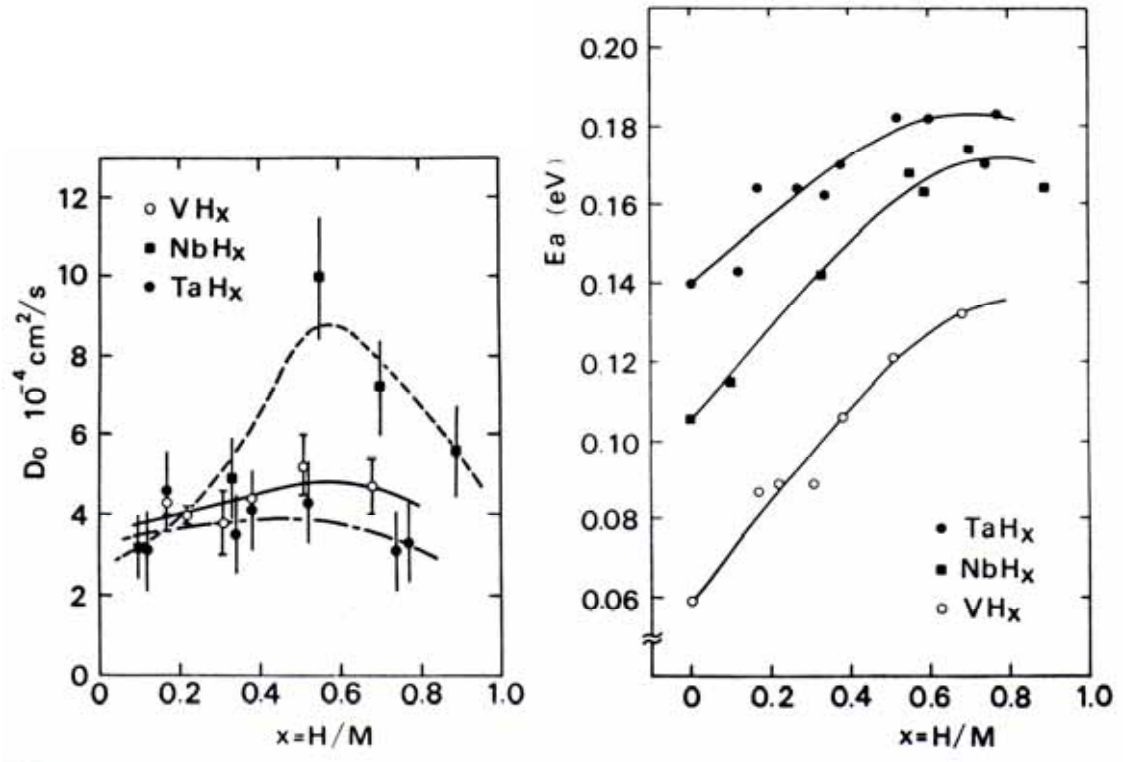


2.15. ábra: Hidrogén diffúziója különböző összetételű és szerkezetű Mg-Ni ötvözetekben [95]

Összességében a gyorsabb diffúzió eléréséhez – jelenlegi tudásunk szerint – a szabad térfogat növelése szükséges – a szemcsehatárok mennyiségének növelésével vagy amorf mikroszerkezettel [13].

A hidrogéntartalom hatása a diffúzióra

Alacsony koncentráció mellett a diffúziós együttható adott anyagra, adott hőmérsékleten állandó érték. A koncentráció növekedésével azonban mind a pre-exponenciális faktor, mind az aktiválási energia változik (lásd 2.16. ábra). Előbbinek oka, hogy nagy koncentráció mellett a diffundáló atomok kismértékben átalakítják atomi környezetüket (ez elsősorban a jellemző atomi távolságok növekedésében nyilvánul meg). Az aktiválási energia növekedése magas koncentráció esetén részben ennek, részben a diffundáló atomok egymással való kölcsönhatásának eredménye. A két hatás eredménye, hogy alacsonyabb koncentráció-tartományban a diffúziós együttható állandó, vagy enyhén emelkedő értéket mutat, míg a koncentráció növekedésével csökken – vagyis nem tisztán Arrhenius-i összefüggés szerint változik [86].



2.16. ábra: Hidrogén diffúziójának koncentráció-függése különböző fémekben: a pre-exponenciális faktor (bal o.) és az aktiválási energia (jobb o.) a hidrogéntartalom függvényében [6]

A hidridképző anyagok esetében a hidrogén-koncentrációnak további lényeges hatása, hogy ha elindul a hidridképződés, a diffúziós együttható ugrásszerűen változik – magnézium esetében drasztikusan lecsökken. Ez részben indokolhatja, hogy az irodalomban a hidrogén magnéziumban mért diffúziós sebességére kapott eredmények között 5-10 nagyságrend különbség is van. Egyes méréseket ugyanis alacsony hidrogénnyomás – így vélhetően oldott hidrogéntartalom – mellett végeztek (0,001-0,1 bar [94]), míg más vizsgálatokat (például [95]) 30 bar hidrogénnyomással, egyértelműen hidrid fázis jelenlétében.

A Mg-H rendszer esetében kijelenthető, hogy oldott hidrogén esetében jelentősen gyorsabb hidrogén-diffúziót érhetünk el, mint hidrid fázisban. Az magnéziumban oldott hidrogéntartalom azonban igen korlátozott: 350°C-on és 20 atm nyomáson is mindössze 0,02 H/M [102]. Ennek javítására lehet használni ötvözőket (MgNi ötvözet esetén 300°C-on 0,6 tömeg% oldhatóságot értek el [103]) illetve amorf ötvözeteket, amelyek a hidrogént szilárd oldatként abszorbeálják.

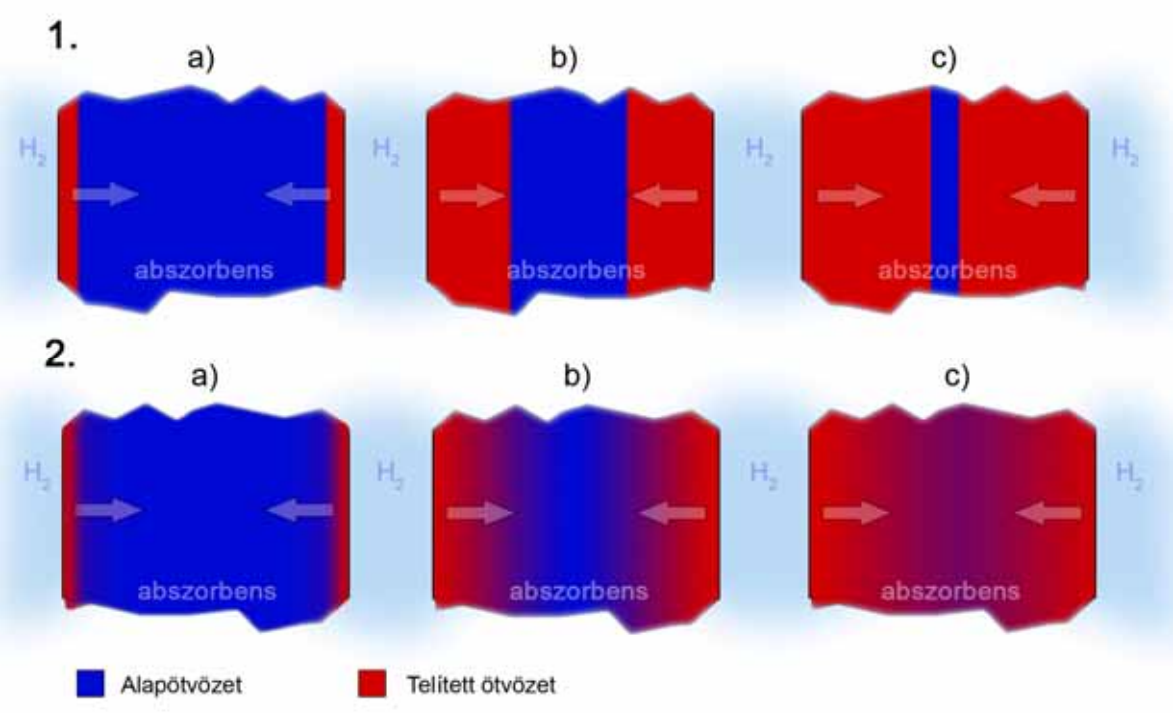
A diffúzió és a feltöltési kinetika kapcsolata

A fentiekben ismertetett diffúziós jellemzők a feltöltési kinetika szempontjából csak az egyik meghatározó tényező. További paraméterek jelentősen befolyásolhatják az abszorbens telítési idejét:

A diffúziós úthossz: az a legnagyobb távolság, amit a hidrogén a minta felületétől a belsejéig meg kell tegyen. Állandó diffúziósebességet feltételezve az ehhez szükséges idő egyenesen arányos a távolsággal. A diffundáló hidrogén sebessége azonban nem állandó: adott hőmérséklet és diffúziós együttható mellett a koncentráció-gradiens (vagyis a koncentráció diffúziós út menti változása) határozza meg.

A hidrogén telítés folyamatát két elméleti véglettel közelíthetjük meg (2.17. ábra):

1) a hidrogén frontszerű előrehaladása
2) tökéletesen homogén, egyenletes diffúzió



2.17. ábra: A hidrogéntelítés lehetséges elméleti lefolyásai: frontszerű előrehaladás (1) vagy egyenletes diffúzió (2)

Az első esetben a diffúzió sebessége gyakorlatilag független a minta méretétől, míg a második esetben a koncentráció-gradiens, így a diffúziós sebesség is lineárisan arányos a diffúziós úthosszal. Utóbbi esetben tehát a diffúziós idő a diffúziós út négyzetével arányos – ezt írja le az Einstein összefüggés:

$$x = \sqrt{2Dt} \rightarrow t = \frac{x^2}{2D}, \qquad (6)$$

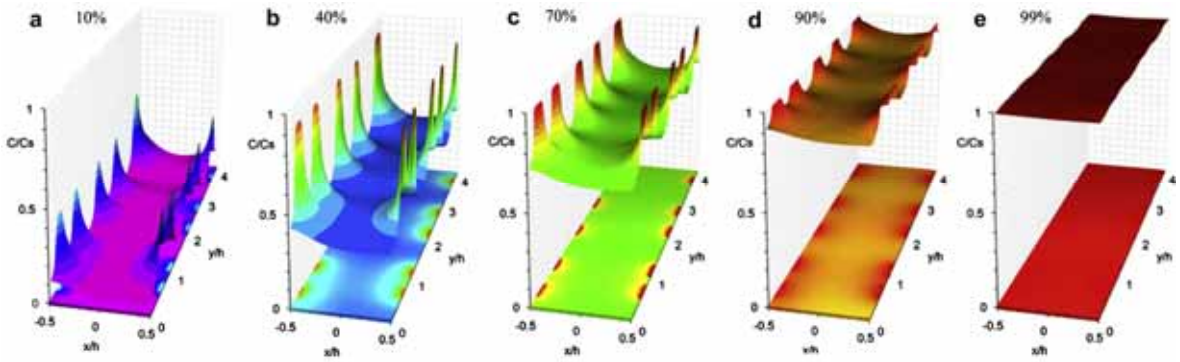
ahol ***x*** a diffúziós úthossz, ***D*** a diffúziós együttható, ***t*** pedig az 50%-os telítődéshez szükséges idő.

A valóságban a hidrid fázis kiépülését inkább az első, míg a hidrogén oldódását inkább a második modellel közelíthetjük. Mivel a valós esetekben – az összetételtől és mikroszerkezettől függő arányban – mindkét folyamat jelen van, legfeljebb az egyik, vagy a másik telítési mechanizmus dominanciáját lehet feltételezni. A telítődés jellegét befolyásolja a diffúziós úthossz is: ha a diffundáló atom sebességéhez képest nagy a diffúziós úthossz, akkor még a tökéletesen oldódó diffundáló atomok is inkább frontszerűen haladnak előre az anyagban, mivel az egyenletes eloszláshoz nincs elegendő idő.

Az amorf minták hidrogénelnyelését az irodalom legtöbbször szilárd oldatként kezelik, így ezen anyagokra inkább a (6) összefüggés szerinti egyenletes diffúzió a jellemző. A hidrid fázist képző, kristályos anyagok esetében ezzel szemben legtöbbször hidrid-front előrehaladásáról ír az irodalom. A krisztallitméret csökkenésével, a krisztallithatárok mennyiségének növekedésével ezen anyagoknál a frontszerű előrehaladás a homogén oldódás felé tolódik el.

Felületi jellemzők: A valóságban a hidrogén nem egyenletes eloszlással jut be a mintába: mind az adszorpció és disszociáció, mind a felületi rétegen át történő penetráció inhomogén: lokálisan oxid- és egyéb szennyeződések által gátolt, vagy katalitikus ötvözők által elősegített. Akkor számolhatunk a jelenség számottevő hatásával, ha a felület inhomogenitásának jellemző mérete a diffúziós úthosszakkal összemérhető: nanométer nagyságrendű porok esetében akár az atomi mérettartományba eső inhomogenitásoknak is számottevő hatása van, míg a mikrométeres jellemző mérettel rendelkező minták esetében például az oxidfoltok és inhomogén katalizátor-kiválások hatásával kell számolni.

Ez a hatás jól látható a [116] irodalomban bemutatott elméleti számítások eredményén: itt 100 nm vastagságú, vanádiummal bevont magnézium lemezek telítési jellemzőit vizsgálták. A vanádium bevonatot egymástól átlagosan 25 nm-re, véletlenszerűen elhelyezkedő, 5 nm átmérőjű krisztallitokkal modellezték. A 2.18. ábrán látható eredmény 450 K hőmérsékleten történt (elméleti) hidrogénezést mutat. A teljes telítés időszükséglete a számítások szerint ezen a hőmérsékleten körülbelül 210 perc. Az ábrák egy 50x100 nm-es felületrész alatt (a felülettől 50 nm-es mélységig) mutatják a hidrogén telítettség mértékét (C/Cs: a hidrogénkoncentráció a telítési értékhez viszonyítva) az átlagos telítettség különböző szakaszaiban (10-99%). Jól megfigyelhető a felületen elhelyezkedő vanádium-szemcsék hatása: ezen katalitikusan aktív helyek környezetében sokkal hamarabb telítődik a minta.



2.18. ábra: Vanádiummal bevont magnézium lemezek hidrogén-telítése [116]

2.3.4 A kinetikát javító általános megoldások

Az előzőekben leírtakból is következik, hogy a tároló anyag ***fizikai megjelenése*** jelentősen befolyásolja a kinetikát: a tömbi anyagtól indulva a vékony szalagokon át a 100nm alatti szemcseméretű porokig mind az aktív felület fajlagos nagysága, mind a diffúziós úthosszak sok nagyságrenddel változnak, ezzel jelentősen javítva a kinetikát. Elméleti számítás alapján egy 10 mm-es magnézium szemcse fajlagos felülete $3 \cdot 10^{-4}$ m^2/g, egy 20 µm vastag szalagé kb. $5{,}5 \cdot 10^{-2}$ m^2/g, 1 µm szemcseméretű por esetében ez az érték 3,3 m^2/g, az irodalomban előforduló legfinomabb, 30 nm körüli szemcseméretű por esetében pedig 110 m^2/g – közel 6 nagyságrenddel nagyobb, mint a 10 mm-es szemcsék esetében! Az irodalomban ez utóbbi értéket méréssel is igazolták: két különböző por esetében a fajlagos felületre 68 illetve 108 g/m^2 értéket mértek [9]. A diffúziós úthosszak ugyanakkor 5 mm-ről 15 nm-re (a fajlagos felülettel megegyezően, majdnem 6 nagyságrenddel) csökkenthetők.

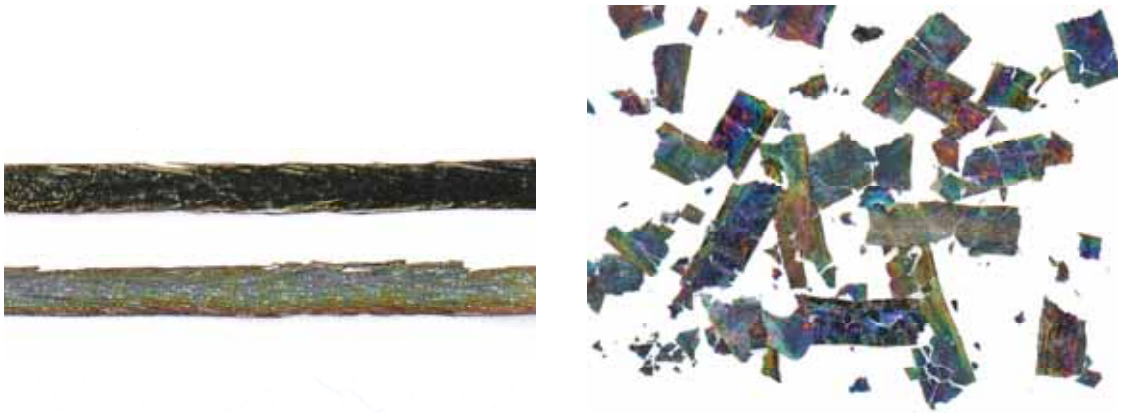
Egy másik általánosan alkalmazott eljárás különböző ***ötvözők*** alkalmazása, amelyek a felületen, mint a hidrogén disszociáció és megkötés katalizátorai, az anyagon belüli pedig, mint „diffúziós utak" szolgálnak a hidrogén számára. Ezen kívül az ötvözőknek fontos szerepük van a reverzibilitás biztosításában is, hiszen a sok hidrogént megkötni képes fémek kötési energiáját – a deszorpciós hőmérséklet alacsonyan tartása érdekében – a legtöbb esetben csökkenteni kell. Az egyes ötvözők hatását a következő fejezetekben ismertetem részletesen.

A kinetikát minden esetben javítja a **hőmérséklet** emelése: gyorsítja a diffúziót, elősegíti és aktiválja az endoterm folyamatokat (H_2 disszociáció abszorpciónál, hidrid kötés felszakadása deszorpció során). Ezen túl növeli az oldékonysági határt, ami szintén gyorsítja a hidrogén-transzportot. Ugyanakkor nagyobb hőmérsékleten a hidrid destabilizációja miatt csökken a maximálisan megköthető hidrogéntartalom. Emiatt a hidrogénezési hőmérséklet megválasztásánál mindig a gyorsabb kinetika és a maximális hidrogéntartalom közötti optimumra kell törekedni.

2.3.5 Fizikai tulajdonságok változása hidrogén abszorpció-deszorpció során

Mechanikai tulajdonságok változása elnyelt hidrogén hatására

Az üvegfém szalagok mechanikai tulajdonságainak hidrogénezés hatására bekövetkező irreverzibilis változása az irodalomból jól ismert [71, 78]: az alapállapotban akár nagy rugalmassággal rendelkező szalagok rideggé, törékennyé válnak (lásd 2.19. ábra), maradandóan kitágulnak (NiZr-alapú minták esetében a nyúlás saját méréseim alapján 2-5%). Röntgen-diffrakciós mérések alátámasztják, hogy a mechanikai jellemzők változásának legfőbb oka a hidrogénezés során a mintába bekerülő többlet-szabadtérfogat, az átlagos atomi távolságok növekedése, mely az ötvözet belső feszültségeinek jelentős növekedését eredményezi. A jelenséggel szorosan összefügg az ún. szerkezeti degradáció folyamata, melyről a későbbiekben részletesebben írok.



2.19. ábra: $MgNi_{10}Pd_3$ minta alapállapotban (maratva) és 100°C 60 h hidrogénezés után

Transzport tulajdonságok változása

Az elnyelt hidrogén megváltoztatja a valencia elektronok kötésállapotát – befolyásolva ezzel a fémek elektromos és mágneses tulajdonságait: a mágneses csatolás gyengülése valamint a belső feszültségek növekedése miatt a ferromágneses amorf minták **Curie-hőmérséklete** és **koercitív ereje** növekszik elnyelt hidrogén hatására [75]. A változás nagyrészt reverzibilis, azonban –

vélhetően a hidrogénezés által elősegített relaxációs folyamatok miatt – az említett tulajdonságokban dehidrogénezés után irreverzibilis növekmény is marad.

A fémekben jelenlevő hidrogén – akár oldott állapotban, akár hidrid fázis formájában van jelen – az alapanyag **elektromos ellenállás**ának növekedését okozza. Ennek oka egyrészt az alapanyag kristályrácsának torzulása, dilatációja; másrészt az, hogy a hidrogén atomok a fémrácsban szórócentrumokként viselkednek. A jelenségek bővebb leírását a [71] irodalomban találjuk. Az elnyelt hidrogéntartalom és az ellenállás növekedése között határozott kapcsolat áll fenn, így az ellenállásmérést akár hidrogénezés közbeni folyamatos (in-situ) hidrogéntartalom meghatározásra is használhatjuk – ennek leírását a 3.1. fejezetben találjuk.

A fémek mikroszerkezetének és valencia-elektronsávjának változására érzékeny tulajdonság a **termofeszültség** (TEP), mely az anyag tulajdonságairól roncsolásmentesen adhat információkat. A termofeszültség értéke egyértelmű összefüggést mutat például acélok hőkezeltségi- illetve feszültségállapotával [104]. Nem találkoztam olyan irodalommal, mely a hidrogéntelítés és a termofeszültség összefüggését vizsgálná, bár feltételezhetően a TEP is érzékeny a hidrogén jelenlétére, illetve az ebből eredő mikroszerkezet-változásra.

Szerkezeti degradáció

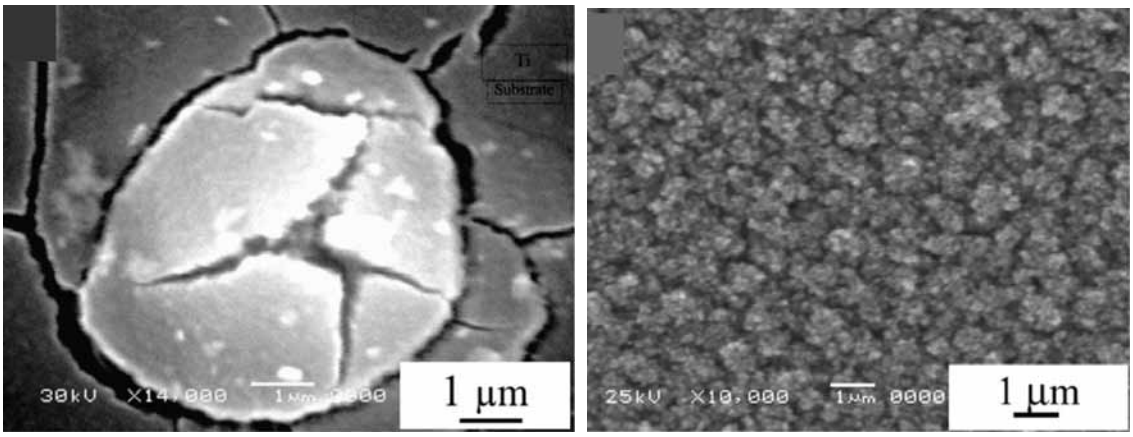
Egy gazdaságosan megvalósítható abszorpciós hidrogéntároló rendszerhez szükséges hidrogénkapacitás eléréséhez az oldódási határ átlépése szükséges, az abszorbens hidrid fázisban kell tárolja a hidrogént. A létrejövő új fázis azonban jelentős kristályszerkezeti torzulásokat okoz, ami az anyag fizikai tulajdonságainak jelentős változását okozza:

Az alapfém kristályrácsához képest a hidrid fázis rácsa lazább, a rácsparamétere nagyobb, ezzel együtt a sűrűsége kisebb: magnézium esetében a keletkező MgH_2 fázis sűrűsége 1,45 g/cm^3 [44] – ez a tiszta magnéziumhoz képest 17%-os sűrűségcsökkenés, ami a hidrid fázis képződésekor ugyanilyen mértékű térfogat-növekedéssel jár együtt [46]. A jelentős dilatáció hatására az anyagban mikrorepedések keletkeznek, amik a dehidrogénezés illetve további ciklikus feltöltés-kiürítés hatására gyorsan terjednek, így néhány ciklus után az anyag felaprózódik, szétporlad (az irodalomban ezt a folyamatot szerkezeti degradáció néven említik [8]). Ez az abszorbens fémek tömbi, kristályos formában történő alkalmazását gyakorlatilag lehetetlenné teszi.

A szerkezeti degradáció problémájának kiküszöbölése két módon lehetséges: egyrészt amorf szerkezetű anyagokban nem képződik szabályos hidrid fázis, így a hidrogénfelvétel hatására bekövetkező dilatáció kisebb mértékű és homogén – az irodalom [1] és saját tapasztalataim egyaránt alátámasztják, hogy üvegfémek esetében jóval kisebb mértékű a ciklizálás hatására bekövetkező szerkezeti degradáció, mint kristályos fémeknél. A másik megoldás, hogy az abszorbens anyag eleve por formában van, így a szemcsék aprózódása nem okoz problémát, sőt új, hidrogénfelvétel szempontjából aktív felületet hoz létre [18,98].

Nem por alapú minták esetében (pl. szalag, szórt réteg stb.) a kitáguló hidrid fázisnak van egy további fontos vonatkozása: Ezen anyagok hidrogénezésekor a minták felületének és belsejének időben eltérő hidrogénfelvétele következtében az anyagban olyan feszültségek ébrednek, melynek hatására a felületi réteg gyűrődik, felrepedezik, így a felületen folyamatosan keletkeznek

újabb és újabb diffúziós utak a hidrogén számára a minta belseje felé [97,100]. Mivel ezeknél a mintáknál a fajlagos felület kisebb a porokhoz képest, így a felületi aktivitás ilyen módon történő növekedésének kiemelt szerepe van. Ennek ellenére a jelenségkört alaposabban csak az utóbbi időben kezdték vizsgálni például Cr-Mn abszorbens anyag esetében [97] illetve Pd-alapú hidrogén-szenzoroknál [99]. Mg-alapú abszorbensek felületének felrepedezését néhány helyen említi az irodalom (például [96]), de a jelenség mikroszkópi vizsgálatáról egyetlen cikkben számolnak csak be röviden [100] – itt egy fémszórással létrehozott MgNi réteg hidrogénabszorpcióját vizsgálták (lásd 2.20. ábra). Ennek eredménye szerint 3 óra hidrogénezés után a minták felülete ~5 µm nagyságú „szigetekre" repedezik. További hidrogénezés hatására a felület tovább aprózódik, 0,2-0,5 µm-es klasztereket eredményezve 72 óra hidrogénezés után. A felület felrepedezésének hatását a tömbi abszorbens anyagok hidrogénfelvételére [97] irodalomban fejtik ki bővebben – hozzátéve, hogy a jelenség fontos szerepe ellenére még igen kevéssé vizsgált. Egyúttal arról is beszámolnak, hogy – a diffúziós utakat és a gyors feltöltési kinetikát összevetve – a felület felrepedezése az általuk kimutatottnál valószínűleg sokkal jelentősebb mértékű.



2.20. ábra: Kvarc alapra fémszórt MgNi réteg felrepedezése 3 óra (bal o.) illetve 72 óra (jobb o.) hidrogénezés után (0,8 MPa, 250°C) [100]

2.3.6 Reverzibilitás, ciklizálhatóság

A hidrogéntároló anyagok lényege, hogy kémiailag megkössék a hidrogént, azonban gyakorlati szempontból csak a tárolóból visszanyerhető (reverzibilis) hidrogénmennyiségnek van jelentősége. Kristályos anyagok esetében a hidrogén kötési energiája egy (esetleg néhány) konkrét érték - az interstíciós helyek energiaszintjeinek megfelelően, amihez tartozik egy egyensúlyi nyomás és hőmérséklet – ezt mutatja a kristályos anyagok PCT diagramjának vízszintes platója (lásd 2.1. és 2.2. ábra). E fölött a hidrid képződése az energetikailag preferált folyamat, alatta a hidrogén felszabadulása. A plató a hőmérséklet emelésével felfelé, csökkentésével lefelé tolódik, vagyis a hőmérséklet emelésével az egyensúlyi nyomás növelhető – ezzel párhuzamosan a hidrogén kötésének stabilitása csökken.

Valós (nem egyensúlyi) esetben a plató hiszterézist mutat: kettéválik egy magasabb nyomású, abszorpcióhoz tartozó, és egy alacsonyabb nyomású, deszorpcióhoz tartozó platóra. A kettő közötti nyomástartományban az abszorbens – az adott hőmérsékleten – passzívan viselkedik. Újabb irodalmak megemlítik, hogy az abszorpció és deszorpció közötti hiszterézis

nagysága a vizsgált minta szemcseméretével növekszik – ami egy fontos szempont a szemcseméret minden áron való csökkentése ellen [81].

A hidrogéntároló anyagok „tervezésekor" fontos, hogy a gyakorlati alkalmazás szempontjából preferált hőmérséklettartományban (20-100°C) az egyensúlyi nyomás (tartomány) a légköri nyomáshoz közel legyen – ehhez pedig a hidrogén kötési energiáját kell megfelelően beállítani. A sok hidrogént megkötni képes fémek (Mg, Li, Zr, La) kötési energiája általában a szükségesnél jóval nagyobb, így az irodalomban elterjedt a különböző, kötési energiát csökkentő ötvözők használata: ZrH_2 esetében a Ni és Cr [1], MgH_2 esetében például a Cu [11], V [63] és Ni [12] csökkentik a hidrogén kötési energiáját. A 2.3. táblázat a MgH_2-hez adott különböző ötvözők függvényében mutatja a hidrogén kötési energiáját – elméleti számítás alapján.

2.3. táblázat: A magnézium hidrid képződéshőjének változása 8 at% ötvöző hozzáadása mellett (számított értékek) [14]

Ötvözetrendszer	$\Delta H'$ (kJ/mol H_2)
MgH_2	$-75.99(\Delta H)$
$MgH_2 + Al$	-28.36
$MgH_2 + Ti$	-51.67
$MgH_2 + Fe$	-27.01
$MgH_2 + Ni$	8.48
$MgH_2 + Cu$	8.69
$MgH_2 + Nb$	-40.44

Az elméleti energiaszinthez képest a valóságban mindig vannak erősebben kötött hidrogénatomok, amik az adott körülmények között irreverzibilisen oldottak – ez megfelelő technológia esetén a teljes oldott hidrogéntartalom maximum 10%-a (irodalmi eredmények alapján).

Amorf ötvözetek esetében a konkrét energiaszint helyett egy energiaszint-eloszlással jellemezhető a hidrogén atomok kötési energiája, így itt a megfelelő reverzibilitáshoz jóval szélesebb nyomástartományt kell igénybe venni adott hőmérsékleten (lásd 2.9. ábra). Emiatt az irodalomban gyakran találkozunk olyan megoldással, amikor az amorf ötvözetet megfelelő hőkezeléssel nanokristályosítják: az így előállított abszorbens ötvözi a kristályos anyagok jó reverzibilitását az amorf anyagokra jellemző gyors kinetikával és szerkezeti degradációval szembeni nagyobb ellenállással.

Ciklizálhatóság alatt a többszöri feltöltés-kiürítés után sem csökkenő hidrogéntároló kapacitást értjük. A ciklizálhatóságot ronthatják felületi vagy térfogati „mérgeződési" folyamatok: előbbiről akkor beszélünk, amikor az abszorbens aktív felülete drasztikusan lecsökken – például nem megfelelő tisztaságú hidrogénből származó egyéb szennyezők felületen történő megkötésével. Térfogati mérgeződést okozhat az abszorbens anyagból és ötvözőiből álló klaszterek kiválása, vagy a mikroszerkezet előnytelen megváltozása (szemcsedurvulás).

2.4 Abszorpciós tárolási technikák

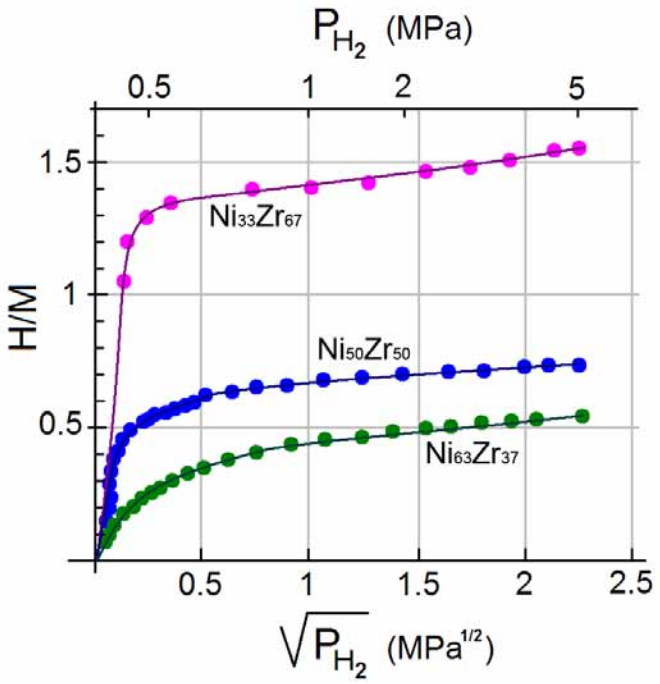
2.4.1 Hidrogénezés gáz közegből

Gyakorlati alkalmazás során a legegyszerűbben megvalósítható, ezért széles körben vizsgált módszer a nagynyomású gáz-közegből történő hidrogénabszorpció. Az irodalomban általánosan használt hidrogénnyomás: 0,5-4 MPa abszorpciónál; 0-0,1 MPa deszorpciónál.

Gáz közegből történő hidrogénezéskor két kísérleti paramétertől függ alapvető az abszorpció: a minta (és a hidrogén közeg) hőmérsékletétől, valamint a hidrogén közeg nyomásától.

A **hidrogén közeg nyomásának** apavetően a telítési hidrogéntartalomra van hatása: oldott hidrogéntartalom esetén a Sieverts-törvény teremt egyértelmű összefüggést a hidrogéntartalom és a közeg nyomása között; hidrid fázis képződésekor pedig a platóhoz (adott hőmérsékleten) tartozó egyensúlyi nyomás átlépésével abszorbeál jelentős mennyiségű hidrogént a minta, további nyomásnöveléssel nem nő számottevően a hidrogéntartalom (lásd pl. 2.2. ábra).

Az amorf anyagok a két jelenség kombinációját mutatják: alacsonyabb nyomástartományban a hidrogén közeg nyomásának kis növekedése az oldott hidrogéntartalom nagymértékű növekedését eredményezi (a hidridképződésre jellemző platóhoz hasonlóan), míg nagyobb nyomáson inkább a külső nyomás négyzetgyökének és a hidrogéntartalomnak a – Sieverts-összefüggés szerinti – lineáris kapcsolata a jellemző (lásd 2.21. ábra).

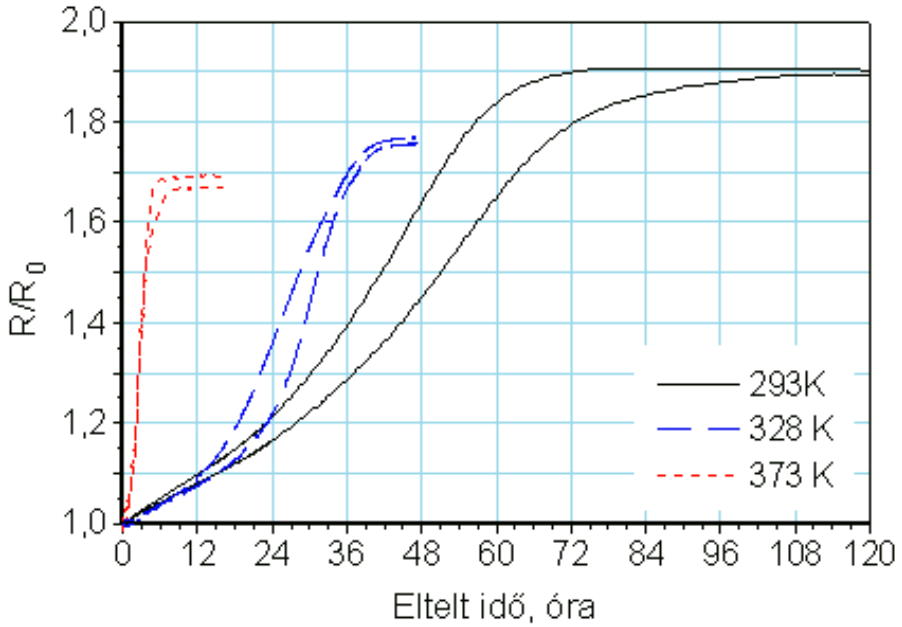


2.21. ábra: Amorf NiZr ötvözetek telítési hidrogéntartalma a nyomás függvényében 473K hőmérsékleten [6] alapján

A gáz közegből való hidrogénezés másik fontos paramétere a minta (és közeg) **hőmérséklete**.

Ez az abszorpciós és deszorpciós folyamatok több szakaszára is hatással van:

- A magasabb hőmérséklet elősegíti a hidrogén disszociációját a minta felületén
- Magasabb hőmérsékleten gyorsabb a hidrogén diffúziója mind a felületi rétegen keresztül, mind az anyagon belül – elősegítve ezzel a gyorsabb feltöltést-kiürítést
- A hőmérséklet emelésével a hidrogén kinetikus energiája növekszik, így a fémhidrid kötések fellazulnak. Ezáltal a magasabb hőmérséklet a *külső hidrogén közeg – kötött H mennyiség* egyensúlyát a fémhidridben kötött hidrogén mennyiségének csökkenése irányába tolja el.
- A fémekben oldható hidrogén mennyisége is változik a hőmérséklet függvényében (lásd 2.4. ábra). Mivel az oldott hidrogén atomok kevésbé kötött állapotban vannak, elsősorban ezek tudnak részt venni a diffúzióban. Így tehát a hidrogént exoterm módon oldó fémekben (Pd, V, Ti stb.) a hőmérséklet növelésével csökken a diffúzióban részt vevő, oldott hidrogén mennyisége, míg az endoterm fémekben (Ni, Fe, Cu stb.) nő.



2.22. ábra: $Ni_{67}Zr_{33}$ amorf minta első telítési görbéi különböző hőmérsékleteken (°C) (hidrogénezés 6 MPa gáz közegből) [1]

Ezen összetett hatásokat egyszerűsítve úgy foglalhatjuk össze, hogy magasabb hőmérsékleten (adott külső nyomás esetén) az egyensúlyi hidrogéntartalom csökken, míg a kinetika (feltöltés-kiürítés sebessége) javul. Ezt jól szemlélteti a különböző hőmérsékleteken végzett feltöltések karakterisztikáit bemutató 2.22. ábra.

2.4.2 Elektrolitikus töltés

A hidrogén szilárd fémbe történő abszorpciója elektrolitból is történhet. Ebben az esetben a hidrogén közvetlenül az elektrolitból keletkezik vízbontás útján, míg az abszorpció a katódban

megy végbe. Az abszorpcióhoz szükséges aktiválási energiát az elektróda-elektrolit rendszerre kapcsolt külső potenciálkülönbség biztosítja, így az elektrolitikus töltés – a gáz közegből történő abszorpcióhoz képest – alacsonyabb hőmérséklet mellett is végbemegy. (A víz alapú elektrolit mellett általában alkalmazott hőmérséklet maximum 90°C.) A módszer további előnye, hogy nincs szükség nagy nyomásra illetve gáztérre. Az abszorpció az elektródákra kötött feszültséggel, az elektrolit összetételével és a hőmérséklettel szabályozható. A deszorpció történhet hagyományos módon (a keletkezett hidrid melegítésével) vagy egy magyar szabadalom alapján fordított polaritás alkalmazásával [111].

Az elektrolitikus töltés hátrányai között meg kell említeni az általában kisebb tárolókapacitást (a katód anyagának csak egy része vesz részt az abszorpcióban); valamint az alacsonyabb hőmérséklet miatt az abszorbeált hidrogén lassabb diffúzióját, amit speciális, porózus katódanyaggal, rövidebb diffúziós utak biztosításával lehet kompenzálni. További hátrányként említhetők az elektrolitból származó szennyeződések (K, Cl).

Az elektrolitikus töltési mód részletes leírása például a [110] irodalomban található.

2.4.3 A kinetikát javító további technikai megoldások

Mechanical alloying (MA) vagy ball milling (BM)

A technológia lényege, hogy egy „ötvözetet” a komponenseiből **mechanikus** úton – **őrlés**sel – állítják elő. Így egymást nem oldó, vegyületet nem képző anyagok is „összeházasíthatók”, az „ötvözet” összetétele az alapanyagok mennyiségével pontosan beállítható. Emellett nagy előnye, hogy az eredmény finom szemcsézetű por nagy aktív felülettel, kis diffúziós utakkal.

Az őrlést legtöbbször nagy tisztaságú argon atmoszférában végzik. Alapanyagokat és acél golyókat helyeznek egy edzett acél kamrába, melyet állandó sebességgel forgatnak. Az eredményezett „ötvözet” minősége több paramétertől függ:

- Az őrlés idejétől: általában az első néhány órában jelentős szemcseaprózódás következik be, majd bizonyos idő elteltével (ötvözettől függően 4-40 óra) beáll egy állandó szemcseméret-eloszlás.

- A beadagolt alapanyagoktól: a fő ötvöző mechanikus tulajdonságaitól (képlékeny alakváltozási hajlam, keménység, felkeményedési hajlam stb.) függően áll be a tetszőlegesen hosszú ideig végzett őrléssel elérhető szemcsefinomság. Egy idő után ugyanis a szemcsék agglomerálódnak, összehegednek. Kisebb szemcseméretek elérését segíti, ha néhány atom% oxidot (Ce, La, V, Cr, Nb) adnak az ötvözethez [23, 37].

- Az őrlés fordulatszámától: ez általában percenként 100-200 fordulat.

- Az acélgolyók mennyiségétől és méretétől: általában az ötvözet-golyó tömegarányt (ball to sample ratio) adják meg, ami 1:10-1:100 közötti érték (legtöbbször 1:20 körüli), a golyók mérete 10-20 mm-es. A nagyobb golyó-tömegaránnyal végzett őrlést nagy energiasűrűségű eljárásnak hívják. Ugyanakkor feljegyezték azt is, hogy a golyók méret-eloszlása is hatással van a készített

„ötvözet” minőségére: A legeredményesebbnek néhány nagy és több kisebb golyó alkalmazása bizonyult [90].

- Speciális őrlési eljárást használtak a [89] irodalomban leírt vizsgálat során: A *Controlled Mechanical Milling* (CMM) eljárás során külső mágnesekkel befolyásolják a golyók mozgását, így a hagyományosnál nagyobb nyíró-igénybevételnek tudják kitenni a mintát (*strong shearing mode*).

Az őrléssel készített anyagokat általában gáz közegben hidrogénezik.

Az eljárás hátránya, hogy a berendezés falával és a golyókkal való hosszú idejű, intenzív érintkezés során az ötvözetek nyilvánvalóan szennyeződnek bizonyos mértékben (oxigénnel, vassal stb.).

Reactive Mechanical Milling

Akkor beszélünk erről az eljárásról, ha az őrlés során hidrogén abszorpció vagy deszorpció is végbemegy. Ehhez az őrlést hidrogén illetve vákuum közegben, fűtött kamrában végzik. Így lehet elérni a leggyorsabb feltöltési/kiürítési kinetikákat, mivel a szemcsékre ható mechanikus behatás révén folyamatosan kialakul friss, aktív felület.

A *Reactive Mechanical Milling* technológia egy újabb változata során különböző fémhidrideket őrölnek egymással, melyek alapfémei egymással ötvözetet képeznek, az addig kötött hidrogén felszabadulását eredményezve, például [91]:

$$2LiBH_4 + MgH_2 \rightarrow 2LiH + MgB_2 + 4H_2. \quad (7)$$

Így érték el fémhidridekben az eddigi legmagasabb reverzibilis hidrogéntartalmat (~11%) 400°C hőmérsékleten és 350 bar nyomáson [93].

Hasonló elven végeztek hidrogén abszorpciót-deszorpciót Li_3AlH_6 és MgH_2 őrlésével, ahol a dehidrogénezett termékek LiH, Mg és $Mg_{17}Al_{12}$ voltak [92].

A *Reactive Mechanical Milling* módszer, mint mobil hidrogénforrás gyakorlati felhasználásra nyilvánvalóan nem alkalmas.

Hydriding combustion synthesis (HCS)

Az eljárás tulajdonképpen egy többalkotós abszorbens ötvözet előállításának és első hidrogénezésének összevont folyamata, mely során szilárd fázisú-, valamint szilárd-gáz fázisok közötti reakciók egyaránt lejátszódnak.

HCS-sel készült Mg_2NiH_4 ötvözet előállításának részletes leírását a [112] irodalomban találjuk: A folyamat első lépése a készítendő ötvözet komponenseinek előkészítése por állapotban (finomszemcsés, tiszta por előállítása). Ez után a porokat az ötvözetnek megfelelő arányban keverik, majd nagy nyomással (500-1000 MPa) kompaktálják. Az így készült, hengeres előgyártmányokat (melyek a tiszta komponensek keverékéből állnak) reakciótartályba, 4 MPa hidrogén-nyomás alá helyezik, majd 800 K hőmérsékletre fűtik. Itt játszódik le maga a szintézis: a henger egyik felén intenzív hőbevitellel elindítják a frontszerűen előrehaladó, szilárd fázisú reakciót, mely során a Mg és Ni egyesül Mg_2Ni-t alkotva; majd a közegből hidrogént felvéve

Mg_2NiH_4 keletkezik. A hőmérséklet beállításánál fontos a Mg–Mg_2Ni eutektikus hőmérséklet (789 K) elérése: az intenzív reakció csak e fölött indul be.

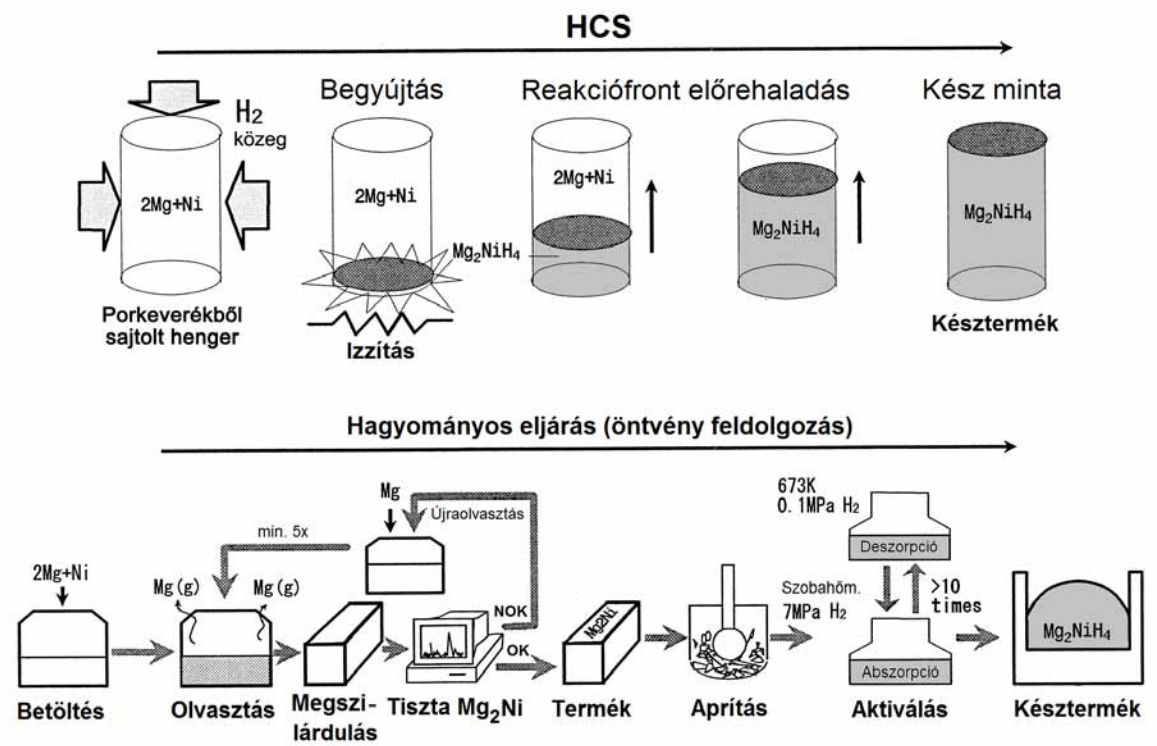
A szerzők kiemelik az eljárás több előnyét:

- Gyors és egyszerű folyamat, mely alkalmas a hidrogén abszorbens ötvözet nagy tömegű és gazdaságos gyártására

- A keletkezett termék – megfelelő előkészítés esetén – tiszta Mg_2Ni illetve Mg_2NiH_4, vagyis az alapanyagok teljes mértékben átalakulnak

- Az így előállított abszorbens anyag nem igényel hosszadalmas aktiválási folyamatot, mint a hagyományos ötvözetek

Az abszorbens ötvözet további felhasználásához a készített porózus, tömbi darabokat – a jobb kinetika elérése céljából – összetörik, majd mechanikusan őrlik [13].



2.23. ábra: Aktivált Mg_2NiH_4 előállítása HCS eljárással (fent) és hagyományos módon (lent) [112]

2.5 Az irodalomban előforduló hidrogéntároló ötvözetek

A nagy kapacitású fémhidrid hidrogéntároló rendszereknek alapvetően két fő összetevője van: egy hidrogént nagy mennyiségben (exoterm módon) oldani, és hidrid formájában tárolni képes alapfém, és egy – a hidrid kötési energiáját csökkentő (reverzibilitást növelő), a kinetikát javító ötvöző, mely a hidrogént endoterm módon oldja [1]. A leggyakrabban használt hidrogéntároló alapfémek a Li, Mg, Ti, Zr, de az irodalomban előfordulnak Na [23], Ca [24] és V [25] alapú hidrogéntároló ötvözetek is. Az endoterm összetevő a legtöbb esetben a Ni, Cu, Fe és Cr, de szintén találkozhatunk Co [26][27], Al [28], Mn [29], valamint alkáli fémek mellett B alkalmazásával is [30]. *Akadnak olyan kutatócsoportok is, akik szinte az összes ismert ötvözőt*

felhasználják elektrolitikus hidrogéntárolás céljából készített kompozit elektróda-ötvözeteikhez: $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.45-x}Cr_xCo_{0.75}Mn_{0.1}Al_{0.2}$ *[31] ill.* $Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn_{1.5}Cr_{0.3}V_{0.3}$+$La_{0.7}Mg_{0.25}Zr_{0.05}Ni_{2.975}Co_{0.525}$ *[113].*

Sok esetben már ismert, különböző tulajdonságokkal rendelkező hidrogéntároló ötvözeteket együtt alkalmaznak a jobb kinetika illetve alacsonyabb működési hőmérséklet reményében: Gyakran találkozunk az irodalomban például Mg-$LaNi_5$ ötvözettel, de egy ausztrál-kínai kutatócsoport MgH_2 és $NaBH_4$ porok együttes alkalmazásával ért el a két rendszer tulajdonságait ötvöző eredményt [32].

Az alap összetevőkön túl általában néhány atom% egyéb – a legtöbb esetben erős katalizáló hatású ötvözőt is használnak. Ezek a leggyakrabban Pd (például [33][18]), Nd [22] vagy C [36], illetve MA eljárásoknál (lásd 2.4.3 fejezet) elterjedt különböző oxidok alkalmazása kis mennyiségben (a leggyakrabban Nb_2O_5, illetve V_2O_5, Cr_2O_3, Fe_2O_3 [37]).

Gyorshűtési technikával előállított minták esetében fontos tényező az alapanyag üvegképző hajlama, illetve az üvegállapot stabilitása. Ezek növelése céljából legtöbbször 5-10 atom% ittriumot használnak ötvözőként Mg-alapú hidrogéntároló ötvözetekben – ami az üvegállapot stabilizálása mellett a magnézium hidrogénfelvételét is katalizálja [38].

2.5.1 A leggyakoribb abszorbens ötvözetek

A fémhidrid tároló anyagok között szokás megkülönböztetni hagyományos ötvözeteket, valamint könnyűfém alapú ötvözeteket. Az előbbi csoportba szobahőmérsékleten és légköri nyomásviszonyok mellett is jó kinetikát mutató, de viszonylag kis reverzibilis hidrogéntároló kapacitással (jellemzően max. 2 tömeg%) rendelkező ötvözetek tartoznak. Ezek közül a leggyakoribbak a FeTi, ZrNi, ZrCr és LaNi alapú ötvözetek, illetve ezek keverékei. A hagyományos ötvözőkkel elért eredményeket mutatja be a melléklet M1 sz. táblázata. *Hagyományos alapanyagú hidrid tárolók már kereskedelmi forgalomban is kaphatók (lásd [58,60]). A hidrogén kis tömegaránya ellenére a nagy térfogati sűrűség és a biztonságos üzemi körülmények miatt bizonyos alkalmazási területeken már így is előnyösen használhatók.*

A TiV-alapú ötvözetek átmenetet képeznek a hagyományos és a könnyűfém alapú abszorbensek között: ezekben akár 3,6 tömeg%-os hidrogéntartalom is elérhető, a hidrogén felszabadulásához azonban magasabb (100-300°C) hőmérséklet szükséges.

A leggyakrabban előforduló könnyűfém abszorbensek a Li, B, Al, Mg, Na és Ca-alapú ötvözetek. Ezek működési hőmérsékletét és hidrogéntartalmát a melléklet M2 sz. táblázatában láthatók. Általánosan elmondható, hogy ezekben az elérhető hidrogéntartalom magas (akár 10 tömeg% fölötti), azonban működési hőmérsékletük és/vagy nyomásuk jóval a normál környezeti értékek felett van, esetenként az abszorpció nem reverzibilis. Mivel ezek az anyagok stabil hidrideket képeznek, a deszorpcióhoz szükséges a magasabb hőmérsékletet (akár 600°C-ot) biztosítani.

2.5.2 Magnézium alapú ötvözetek

Valamennyi hidrogén abszorbens anyag közül a magnézium az egyik legígéretesebb: a világon számtalan kutatócsoport (Japántól Európán át Amerikáig, és nem utolsó sorban Kínában,

amely a leggyorsabban fejlődő országok közül is kiemelkedve néhány éven belül átveheti a világ vezető gazdasági hatalma címet az USA-tól) fáradozik azon, hogy a laborkörülmények között igen szép eredményeket felmutató anyagot olyan tulajdonságokkal vértezzék fel, amely a hétköznapi elterjedéséhez mindenképp kívánatos lenne.

A magnézium, mint abszorbens anyag előnyei

A magnézium alapú ötvözetek számos (különösen a járműipar számára) előnyös tulajdonsága között meg kell említeni nagy hidrogéntároló képességét (MgH_2 esetében 7,6 tömeg%), könnyű súlyát, valamint – nem utolsó sorban viszonylag alacsony árát [14]. Fontos továbbá, hogy 2,09 tömeg%-os előfordulásával a magnézium a földkéreg 8. leggyakoribb eleme – tömegét tekintve 65-ször több van belőle a földkéregben, mint szén, és több mint 1000-szer nagyobb tömegben fordul elő, mint a modern akkumulátorgyártás alapanyaga, a lítium [15, 47]. Ezáltal a rendelkezésre álló készletek megfelelően nagyok. A magnézium ipari alkalmazásának elterjedésével pedig előállítási technológiája is sokat fejlődött az utóbbi évtizedekben. Végül még egy fontos előny: az emberi szervezetre és a környezetre nézve is a magnézium teljesen ártalmatlan.

A magnézium alapú ötvözetek nehézségei

A magnézium, mint hidrogéntároló ötvözet alkalmazásának elvi nehézségei között meg kell említeni hidridjének stabilitását, vagyis nagy negatív képződéshőjét (ΔH=-75 KJ/mol), aminek következtében a hidrogén felszabadulási hőmérséklete légköri nyomáson 300°C fölött van [14]. 20°C-on a hidrid-plató 10 Pa (0,1 mbar) nyomáson helyezkedik el, vagyis ekkora külső hidrogénnyomás tart egyensúlyt a hidrid fázissal [16]. A hidrogén kinyeréséhez ennél kisebb nyomást kell biztosítani, azonban még nagyvákuum esetében is rendkívül kicsi a deszorpció hajtóereje, ami az ilyen hőmérsékleten igen lassú diffúzióval együtt ezen paraméterek mellett a deszorpciót gyakorlatilag lehetetlenné teszi.

További nehézségek között említik a felületén képződő zárt oxidréteg feltörésének szükségességét [17] – ami után a mintát inert atmoszférában lehet csak tárolni a felület elszennyeződésének és oxidálódásának elkerülése érdekében. Ez laboratóriumi körülmények között is megnehezíti a minták kezelését, ipari környezetben pedig szinte elképzelhetetlen [18]. Nehézséget jelent továbbá a hidrogén viszonylag lassú diffúziója a magnézium hexagonális rácsában [13], valamint az ennél is jelentősen lassabb diffúzió a már kiépült felületi hidrid fázison keresztül [45] – az irodalomban általában ezt tekintik a feltöltési-kiürítési kinetika szempontjából szűk keresztmetszetnek [101]. A magnézium hexagonális és a magnézium-hidrid tetragonális rácsa közti átalakulásból adódó szerkezeti degradáció [8] szintén jelenthet problémát a gyakorlati alkalmazás során (bővebben lásd 2.3.5. bekezdést).

A felsorolt nehézségeken javítani lehet a hőmérséklet emelésével, ötvözők hozzáadásával és megfelelő mikroszerkezet kialakításával. Ezek részleteiről a 2.3 fejezetben már bővebben írtam.

Magnézium alapú hidrogéntárolókkal elért eredmények az irodalomból

A magnézium alapú hidrogén-abszorbens anyagokkal végzett kutatások nagyon szerteágazóak, az eredményes kutatást megkönnyítheti az eddig elért eredmények összegyűjtése

és rendszerezése, ahogy az a melléklet M3 sz. táblázatában látható. Összefoglalva elmondható, hogy sokféle eljárással, különböző körülmények között értek el nagyjából hasonló eredményeket: az abszorpció sok esetben már 200°C-on végbemegy, míg a deszorpcióhoz legtöbbször 300°C vagy afeletti hőmérsékletet alkalmaznak. Az elért hidrogéntartalom – ötvözőktől függően – jellemzően 5-6 tömeg% között van, melynek legnagyobb része reverzibilis. A technikák között leggyakoribb a golyósmalomban őrlés, de több kutatócsoport foglalkozik gyorshűtött szalagokkal valamint elektrolitikus hidrogénezéssel, illetve némelyek speciális gyártási eljárással dolgoznak (HCS [13], réteges laminátumok [11], Mg-alapú vékonyréteg [100] stb.). Az eredmények alapján azonban legtöbbször nem egyértelmű, hogy az adott gyártási eljárásnak, a hidrogénezési technológiának, az ötvözőknek vagy esetleges további hatásoknak köszönhetőek-e a kedvező/kevésbé előnyös abszorpciós tulajdonságok, illetve ezek milyen mértékben befolyásolják az ötvözet jellemzőit.

2.6 Az irodalom eredményeinek összefoglalása, célkitűzések

Az abszorpciós hidrogéntárolással számos kutatócsoport foglalkozik Japántól Európán át Amerikáig. A témában főleg az utóbbi 10 évben cikkek százaiban publikálták az elért eredményeket. Ez is mutatja, hogy a témakör jelentős gazdasági, társadalmi súllyal bír, világviszonylatban jelentős problémakör. Ugyanakkor pont a széttagolt – különböző kutatócsoportok által végzett – kutatás nehézségeit is felfedezhetjük egy összehangolt kutatómunkával szemben:

- Csak néhány kutatócsoport van (jellemzően japánban), amelyik rendszerezetten, az alapjelenségeket alaposan felderítve igyekszik a témában elmélyülni, a legtöbb kutatóhely empirikus alapon (némely – mondhatni – próbálkozás-szerűen) végzi tevékenységét.

- Nincs olyan elfogadott fórum, amely az elért eredményeket összefoglalná, és ezek alapján kitűzné a közös továbblépési irányt (egy-egy összegző cikk ajánlásait leszámítva). A kutatások egyre szerteágazóbbak, egymással olyan szinten elvesztik a kapcsolatot, hogy sokszor ellentmondó eredményeket mutatnak fel például ötvözők hatásairól.

- Szinte ahány kutatóhely, annyiféle módszert, technológiát alkalmaznak – kezdve az elektrolitikus illetve gáz közegből történő töltéstől a különböző fizikai megjelenésű (por, szalag, laminátum stb.) minták vizsgálatáig. Így az egyes eredmények egymással nem összehasonlíthatók.

További problémás pontja a kutatásoknak, hogy központi céljuk a minél jobb kinetika (feltöltési-kiürítési sebességek) elérése. Ehhez sokszor olyan technikai megoldásokat használnak (akár 400°C hőmérséklet, folyamatos őrlés közbeni hidrogén-felszabadulás, néhány tíz nanométeres szemcseméretű porok stb.), amelyek a gyakorlati alkalmazástól nagyon messze állnak.

Ezen problémák alapján három főbb célt tűztem ki kutatómunkám elején, melyeket az általam elérhető eszközökkel meg tudok valósítani:

- A hidrogén-abszorpció-deszorpció alapjelenségeit vizsgálni egy „klasszikus”, jó kinetikát mutató ötvözet-csoporton.

- Az irodalmak alapos áttanulmányozása, rendszerezése után a legeredményesebbnek tartott Mg-alapú ötvözeteket azonos körülmények között, objektíven összehasonlítani. Ehhez a mintákat egységesen magam készítem el.

- Kutatásom során amennyire csak lehet, a hétköznapi alkalmazáshoz közeli körülmények között vizsgálom a mintákat (alacsonyabb hőmérséklet, kisebb nyomás, nem ultra-tiszta környezet stb.)

Munkám folyamán természetesen igyekeztem minél jobban kihasználni az általam elérhető erőforrásokat: vizsgálati technikákat (optikai mikroszkóp, optikai mérőgép, XRD, EDAX, DSC, precíziós tömegmérés stb.), mintakészítés lehetőségét (ötvözetkészítés indukciós kemencében és single-roller melt-spinning gyorshűtési technológia), saját hidrogénező berendezés tervezésének, építésének lehetőségét.

Konkrét célkitűzések

Korábbi vizsgálatokból adott volt egy NiZr-alapú gyorshűtött ötvözetsor, mely egy klasszikus hidrogéntároló anyagcsalád, így ezen ötvözeteken könnyen és eredményesen tudom vizsgálni a hidrogén abszorpció és deszorpció alapjelenségeit, ötvözők hatásait.

Kutatásom következő állomásaként magam terveztem magnézium alapú ötvözeteket a későbbi vizsgálatokhoz. A magnézium az egyik legígéretesebb hidrogén-abszorbens anyag, alkalmazásának nehézségei azonban számos kihívás elé állítják korunk kutatóit. Ebbe a munkába kívántam tevékenyen bekapcsolódni.

Az ötvözetek tervezésénél az irodalmi tapasztalatokra és saját – NiZr-alapú mintákkal szerzett – tapasztalataimra tudtam támaszkodni. Ez alapján választottam ki a MgNi alapötvözetet, valamint a néhány atom%-ban hozzáadott ötvözőket (Pd, V, Cu, Fe, Co, Cr, La).

A kísérleti minták fizikai megjelenése szempontjából a gyorshűtött szalagot választottam. Bár ennek geometriai adottságai a finom porokhoz képest jelentősen lassabb kinetikát tesznek lehetővé (kisebb fajlagos felület, nagyobb diffúziós utak), más szempontokból viszont több előnyös tulajdonsággal rendelkezik:

- tömbi anyag lévén egyszerűbben, „tisztábban” vizsgálhatók az abszorpcióhoz köthető folyamatok,

- a gyorshűtéssel kapott amorf-nanokristályos szerkezet eredményeképp a hidrogén nagyobb mennyiségben képes oldódni ezekben hidrid fázis kialakulása nélkül, valamint a diffúzió is gyorsabb, mint kristályos anyagban [85],

- az általam használt ellenállásméréshez ezek a minták praktikusan használhatók. Ezt az alkalmazást segíti, hogy az amorf anyagok elektromos ellenállásának hőfoktényezője minimális, így a hőmérséklet esetleges ingadozása nem okoz pontatlanságot az amorf minták mérésekor.

Az elkészített minták alapvető fizikai tulajdonságainak vizsgálata után (sűrűség, geometria, ellenállás) azok mikroszerkezetét hasonlítom össze meghatározva, hogy az adott gyorshűtési technológiával mely mintákból állítható elő amorf ötvözet. Ez után az ötvözetek termikus

stabilitását vizsgálom, és meghatározom azt a hőmérsékletet, amelyen az egyes minták még nem szenvednek maradandó szerkezeti változást.

A hidrogén-abszorpciós vizsgálatokat a felület-előkészítés vizsgálatával kezdem: megvizsgálom, hogy a NiZr fémüvegeknél hatásosnak bizonyult maratási módszer MgNi-alapú minták esetében is elősegíti-e a hidrogénfelvételt. Ezután a mintákat szobahőmérsékleten hidrogénezem, a folyamatokat ellenállásméréssel követem nyomon. Ezt, mint egy gyors, kvalitatív vizsgálatot használva felállítok egy sorrendet a minták között hidrogén-elnyelési sebességüket tekintve. A legeredményesebb minták hidrogén-abszorpciós folyamatát részletesen vizsgálom: direkt méréssel meghatározom az elnyelt hidrogénmennyiséget különböző hőmérsékleteken, illetve vizsgálom az abszorpció hatására a minták felületén valamint mikroszerkezetében lejátszódó változásokat.

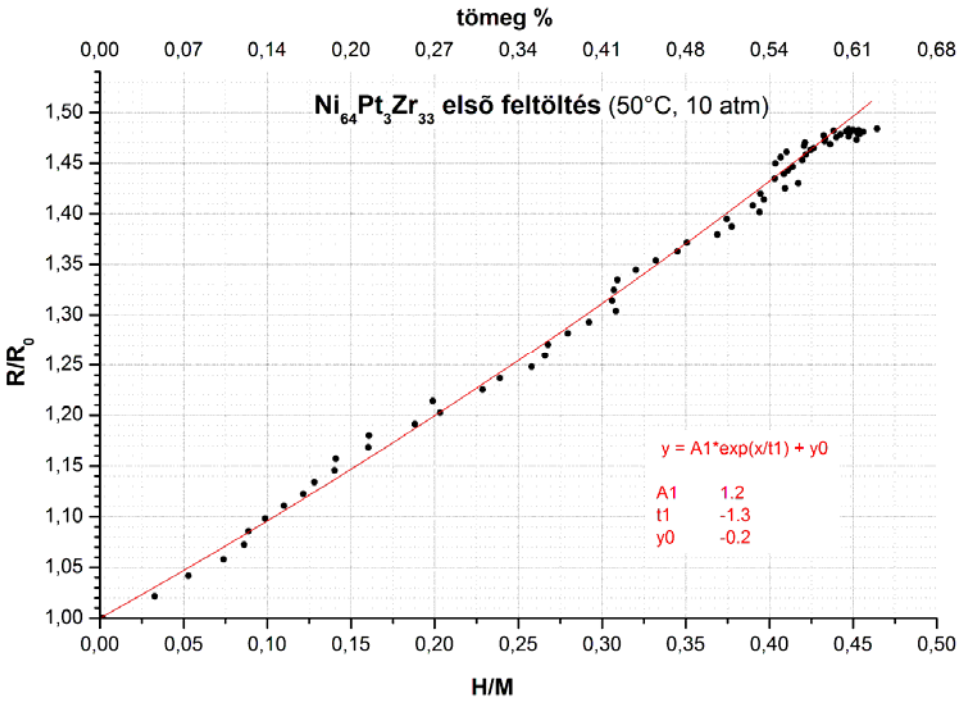
Vizsgálati módszerek, a mérések menete

A kutatásom során végzett hidrogénelnyelési méréseket a tanszéken épített, egyedi berendezésen végeztem. E kombinált berendezés segítségével kétféle módon tudom vizsgálni a minták hidrogén-elnyelési és termikus tulajdonságait:

- folyamatos (in-situ) ellenállásméréssel valamint
- Sieverts-elvű hidrogénelnyelés méréssel.

3.1 Ellenállásmérés, mint in-situ hidrogéntartalom meghatározási módszer

Több irodalmi tapasztalat alátámasztja, hogy amorf üvegfém szalagokban, illetve vékony fém-filmeknél a reverzibilis hidrogénoldódás reverzibilis ellenállásváltozást okoz, sőt határozott összefüggés van a hidrogéntartalom és az ellenállás érték között [1,43,69,70]. Ezt az összefüggést az első vizsgálatok alapján lineárisnak vélték, pontosabb méréssel azonban exponenciális összefüggést kaptak [1, 43]. Az ilyen irányú kutatásának célja eddig elsősorban hidrogén-szenzorok kifejlesztése volt. Ez is mutatja, hogy a hidrogéntartalomra rendkívül érzékeny az elektromos ellenállás, így az irodalomban elterjedt módszereknél (volumetrikus mérés, tömegmérés) jelentősen pontosabb ellenállásméréssel nagyon kis hidrogéntartalom-változásokat ki lehet mutatni.

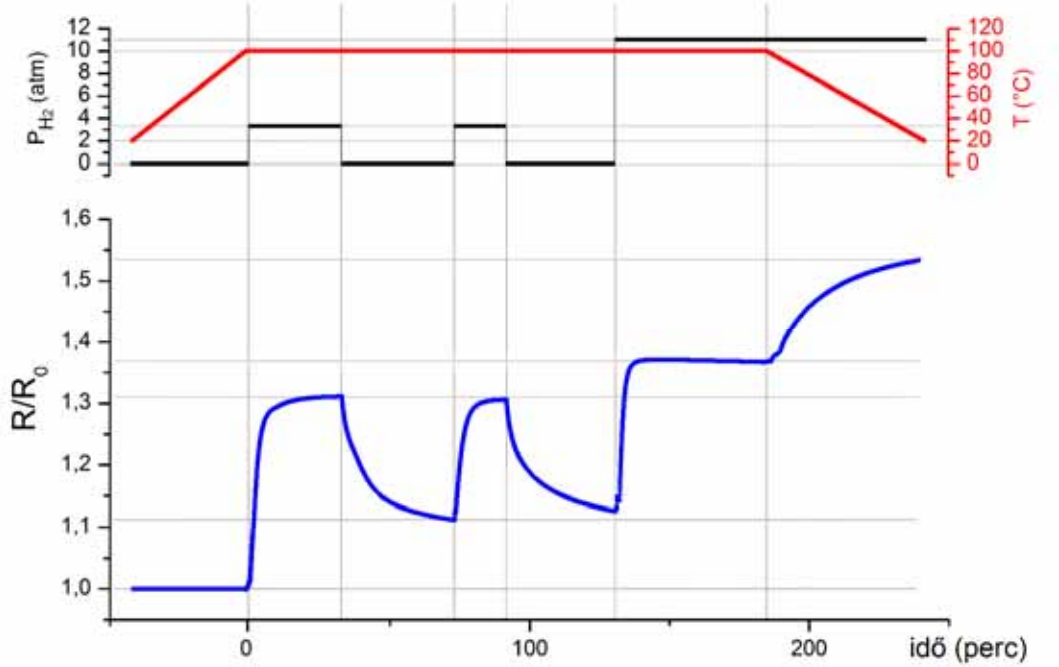


3.1. ábra: A hidrogéntartalom-ellenállásváltozás összefüggés Ni-Zr-Pt amorf ötvözetnél [s3]

Az általam használt kísérleti berendezéssel egy időben tudok elektromos ellenállást és hidrogéntartalmat mérni, így az irodalmi példáknál (ahol a két mérés egymástól elkülönül) egyszerűbben és pontosabban tudtam a hidrogéntartalom és az ellenállás-változás összefüggését meghatározni különböző anyagoknál. Ennek módjáról részletesebben a 3.2.3 fejezetben írok.

Mivel az ellenállásmérés eredményének kiértékelése egyszerű, az eredmények vizuálisan is jól értelmezhetők (ahogy azt a 3.2. ábra mutatja), ezzel a módszerrel nagyon hatékonyan tudtam kvalitatív, illetve megfelelő kalibrálás után kvantitatív méréseket végezni: az ellenállás növekedése mutatja a hidrogén abszorpciót. Amikor az ellenállás beáll egy maximális értékre, a minta telítődött hidrogénnel. Ha az egyensúlyi körülményeket megváltoztatjuk (külső nyomást vagy hőmérsékletet), a hidrogéntranszport irányát 1-2 másodpercen belül jelzi az ellenállás növekedése/csökkenése.

Üvegfém szalagok vizsgálata esetében egy további előnye az ellenállásmérésnek, hogy az amorf anyagok elektromos ellenállásának hőfokténye zője elhanyagolható, így a különböző hőmérsékleteken végzett mérések könnyen összevethetők, illetve a hőmérséklet ingadozása nem befolyásolja a mérést.



3.2. ábra: Hidrogén töltési-kiürítési ciklusok vizsgálata in-situ ellenállásméréssel ($Ni_{64}Zr_{33}Pt_3$ amorf minta)

3.1.1 Az ellenállásmérés korlátai

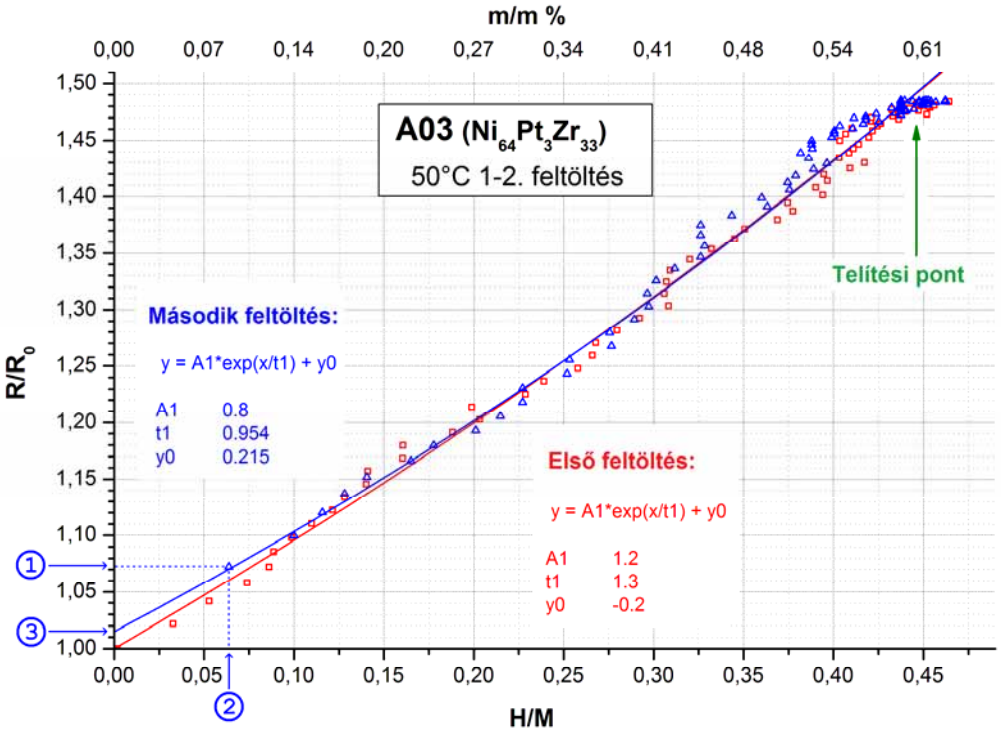
Az ellenállásmérés kristályos minták hidrogénelnyelésének vizsgálatára nem, vagy csak nagyon korlátozottan, kvalitatív mérésekre alkalmas az ezekben hidrogénfelvétel hatására lejátszódó, elektromos ellenállást befolyásoló mikroszerkezeti változások (fázisátalakulás, átkristályosodás stb.) miatt.

Az amorf minták előnye, hogy ezeknél a fém(ötvözet)-hidrogén rendszer szilárd oldatként viselkedik, így az ellenállás-hidrogéntartalom összefüggés alapján megbízható, ismételhető, kvantitatív eredményeket kaphatunk. Azonban amorf ötvözeteknél is lejátszódhatnak olyan folyamatok, melyek után az ellenállásmérés már csak legfeljebb kvalitatív információkkal szolgál a hidrogéntartalomról és az egyéb mikroszerkezeti változásokról.

Ciklizálás, szerkezeti degradáció

Számos hidrogéntároló anyag esetében feljegyezték, hogy ciklikus hidrogén-abszorpció-deszorpció hatására szerkezeti degradációt szenved (lásd például [69]). Ennek legfőbb oka, hogy hidrogén telítés során létrejön egy új, általában nagyobb térfogatú, esetenként átalakult kristályszerkezetű hidrid fázis, ami kiürítéskor visszaalakul az eredeti fázissá. A ciklikus fázisátalakulások illetve térfogat-változások hatására az ötvözet összetöredezik, felaprózódik.

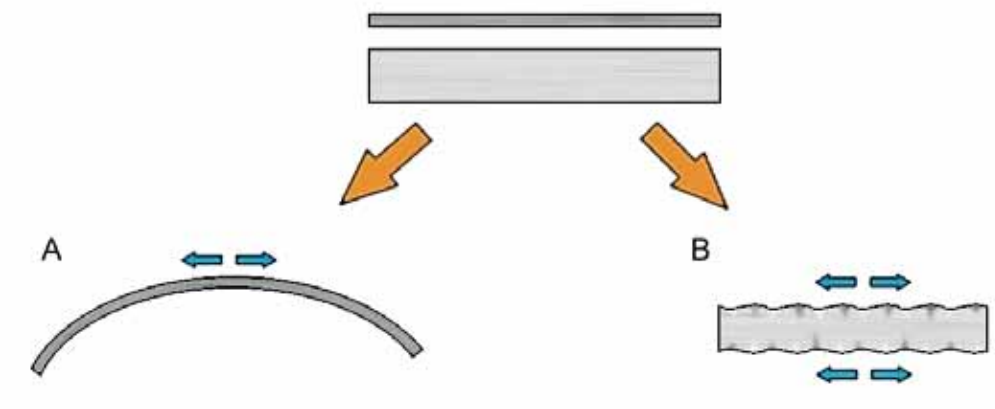
A szerkezeti degradáció folyamatát kristályos, nanokristályos anyagok esetében az irodalom kellő mélységben tárgyalja, amorf anyagok esetében azonban nincsenek ilyen irányú kutatási eredmények: ezeknél nem beszélhetünk hidrid fázis kialakulásáról, bár a hidrogénelnyelés hatására bekövetkező térfogatnövekedésre mind az irodalomban [69], mind saját kutatásom során számos példát találtam. Az általam vizsgált NiZr-alapú amorf szalagok hidrogénelnyelés hatására létrejövő hosszváltozása 1,5-2,5% közötti. Ennek a geometriaváltozásnak látható eredménye van az ellenállásban, ahogy azt a 3.3. ábra mutatja: itt egy NiZr-alapú gyorshűtött minta 1. és 2. hidrogén-telítése során kimért hidrogéntartalom-ellenállásváltozás összefüggését, illetve a mérési pontokra illesztett exponenciális görbéket láthatjuk. (Az exponenciális illesztést [1] irodalom javasolja Ni-Zr-alapú fémüvegekre.) Feltételezve, hogy a két telítés során a telítési pont helye ugyanott van a diagramon, ez alapján illesztve a két görbét azt tapasztaljuk, hogy a 2. feltöltés görbéje az extrapolált 0 hidrogéntartalomnál egy maradó, körülbelül 1,5%-os ellenállás-növekményt mutat. Ennek az ellenállás-növekménynek tehát nem az oldott hidrogéntartalom, hanem a hidrogén-deszorpció után is megmaradó geometria-változás az oka.



3.3. ábra: Hidrogéntartalom-ellenállásváltozás összefüggés 1. és 2. hidrogénezés során mérve [s3]

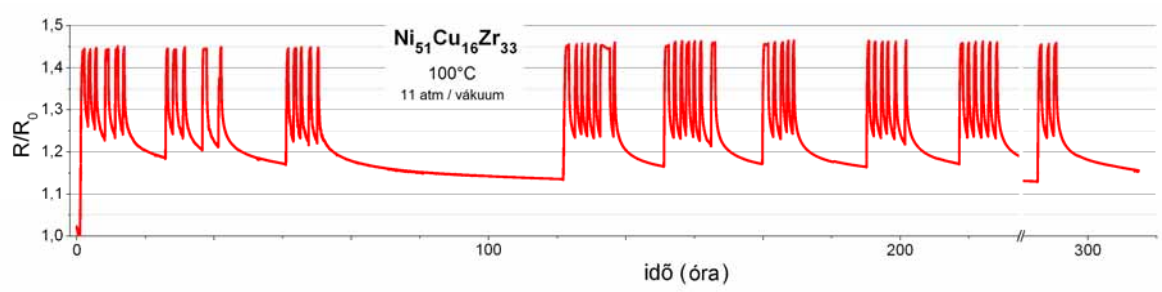
Az elnyelt hidrogén hatására bekövetkező nyúlás olykor a hidrogénelnyelésről is szolgál hasznos információkkal: bizonyos esetekben a kezdeti állapotban egyenes szalagok hidrogénezés hatására összekunkorodtak, ami a két oldaluk különböző nyúlásából következik. Itt tehát

valószínűsíthető, hogy a gyorshűtött szalag rézhengerrel érintkező illetve szabad oldala különböző sebességgel képes hidrogént elnyelni. Más mintáknál rövid hidrogénezést követően a minták széle behullámosodott, ami a szélek nagyobb mértékű nyúlását, vagyis intenzívebb hidrogénfelvételét mutatja.



3.4.ábra: Jellegzetes alakváltozások nem egyenletes hidrogénfelvétel hatására amorf szalagoknál:
A: intenzívebb hidrogénfelvétel a felső oldalon → pöndörödés
B: intenzívebb hidrogénfelvétel a széleken → szélek hullámosodása

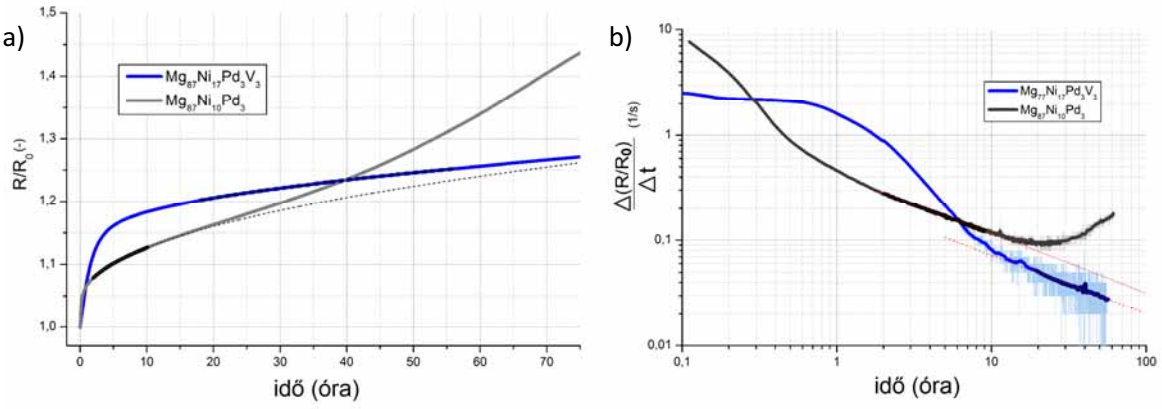
Bár hidrogénelnyelés hatására a NiZr amorf minták fizikai tulajdonságai megváltoztak (nyúlás, ridegedés), az általam vizsgált minták ellenállása alig tolódott el az eredeti értékhez képest ciklikus feltöltés-kiürítés során (lásd 3.5. ábra), ezen mintáknál tehát az ellenállásmérés továbbra is kvantitatív eredményt ad a minta hidrogéntartalmáról.



3.5. ábra: NiZrCu üvegfém minta ellenállásának változása ciklikus feltöltés-kiürítés során

A magnézium alapú minták a NiZr mintáknál szerkezetileg jóval kevésbé stabilak: mind hő, mind nagyobb mennyiségű elnyelt hidrogén hatására ellenállással jól nyomonkövethető szerkezeti változások indulnak meg egyes mintákban. Egy ezt alátámasztó mérési eredményt mutat a 3.6. ábra. Ezen két magnézium alapú minta szobahőmérsékleten történő hidrogénezése közben regisztrált normált ellenállásértékét látjuk a bal oldali ábrán, míg ennek idő szerinti deriváltját (az ellenállás-változás sebességét) a jobb oldalin. Ezen minták hidrogénfelvételére jellemző egy gyorsabb felületi abszorpció, és egy lassabb diffúzió. Ennek megfelelően a hidrogénezés első néhány órájában gyorsabb ellenállás-növekedést láthatunk, míg ezután a minta fokozatos telítődése miatt folyamatosan lassuló diffúzióra utaló lassuló ellenállás-növekedést. A diffúziós szakaszt mindkét minta esetében jól szemléltetik a jobb oldali diagramon jelölt egyenes szakaszok (ezeket a diagramokon sötétebb színnel jelöltem). A V-tartamú minta ellenállása a 75 órás töltés során végig követi ezt az egyenletesen lassuló ellenállásváltozást, míg a másik minta ellenállása körülbelül 20 óra után elkezd intenzívebben növekedni. A baloldali ábrán szaggatott vonallal

bejelöltem a jobb oldali ábra egyenes szakaszának extrapolálásával és integrálásával kapott görbét: Ezt kaptam volna mérési eredményül, ha a minta ellenállását továbbra is csak a – diffúzió által korlátolt – hidrogén-telítődés sebessége határozná meg. Az e helyett mért intenzívebb ellenállás-növekedés tehát egyértelműen szerkezeti átalakulásra utal – ami a másik mintánál ez idő alatt nem jelentkezett.



3.6. ábra: Mg-alapú minták ellenállásának változása (a) és az ellenállás-változás sebessége (b) hidrogénelnyelés során (25°C, 11atm H_2, első hidrogénezés)

Kristályosodás, fázisszeparáció

A vizsgált amorf minták szerkezetileg metastabilak, kristályosodásra hajlamosak. Klasszikus esetben a kristályosodás folyamata csak a kristályosodási hőmérséklet felett indul el (amelyet pl. kalorimetrikus vizsgálattal (DSC) állapítható meg). Elnyelt hidrogén hatására a kristályosodás folyamata jelentősen felgyorsulhat (ilyet Mg-alapú mintáknál tapasztaltam), sőt az elnyelt hidrogén akár szobahőmérsékleten is elindíthatja a kristályosodást (FeZr minták esetében). A hőhatás következtében lejátszódó kristályosodás hatásának meghatározására hidrogénezés előtt hőkezelési próbaméréseket végeztem, míg az alacsony hőmérsékleten lejátszódó folyamatokat a regisztrált ellenállásértékek elemzésével lehet kiszűrni (lásd előző pont, 3.6. ábra).

Összességében elmondható tehát, hogy amíg a hidrogén oldott állapotban van jelen a mintában, és nem feltételezhető semmilyen irreverzibilis mikroszerkezeti változás, az ellenállásméréssel egyszerűen és nagyon pontosan követhető a vizsgált minta hidrogéntartalma. Ha kristályosodás, szerkezeti relaxáció vagy hidrid fázis képződése valószínűsíthető a mérés során, akkor az ellenállás értékekből ezen folyamatok vizsgálatára és a hidrogéntartalom mérésére már csak kvalitatív eredményeket kaphatunk.

Az ellenállás-mérés pontossága

A kísérletek során használt mérőműszer mérési pontossága több nagyságrenddel jobb, mint a mérések során felmerülő egyéb hibaforrásokból adódó pontatlanságok.

Az ellenállásmérés során hibaforrást jelenthet az érintkező saruk és a minta közötti kontakt-potenciál. Ennek a hibának a csökkentésére egyrészt igyekeztem minél nagyobb összeszorító erőt elérni a minta és a kontaktelem (csavar) között, másrészt a kísérletek során rögzített ellenállásértékeket mindig a kezdeti értékre normáltam. Ezen hiba hatását a mérések során elhanyagoltam.

További mérési hibát okozhat a minták melegedése az ellenállásmérés során alkalmazott áram miatt. A minták felvett teljesítménye és az ebből adódó melegedése pontosan számítható, azonban a hőleadásuk kiszámítása – így a melegedésük meghatározása – már komplex feladat. A hiba mértékének becslésére inkább egy egyszerű módszert választottam: szobahőmérsékleten befogtam egy ismert ellenállás-hőfoktényezőjű (kristályos) mintát a mérőhelyre, majd az áram bekapcsolása után figyeltem az ellenállás növekedését. A beállt ellenállásértékből a minta hőmérséklet-növekedésére kevesebb, mint 1°C-ot kaptam. A vizsgált szalagnál nagyobb ellenállású amorf minták esetében ennek a hibának a mértéke becslésem szerint legfeljebb 5°C, ami érdemben nem befolyásolja a mérési eredményeket.

3.2 A hidrogénező berendezés felépítése

A hidrogénezési vizsgálatokat egy Sieverts mérési elven működő, folyamatos (in-situ) ellenállásmérésre alkalmas mérőberendezésen végeztem. A mérőberendezést Balla Sándor kollégámmal közösen terveztünk és építettünk a BME Járműgyártás és -javítás Tanszékének anyagi támogatásával, melyet a magas hőmérsékletű mérések elvégzésére átalakítottam.

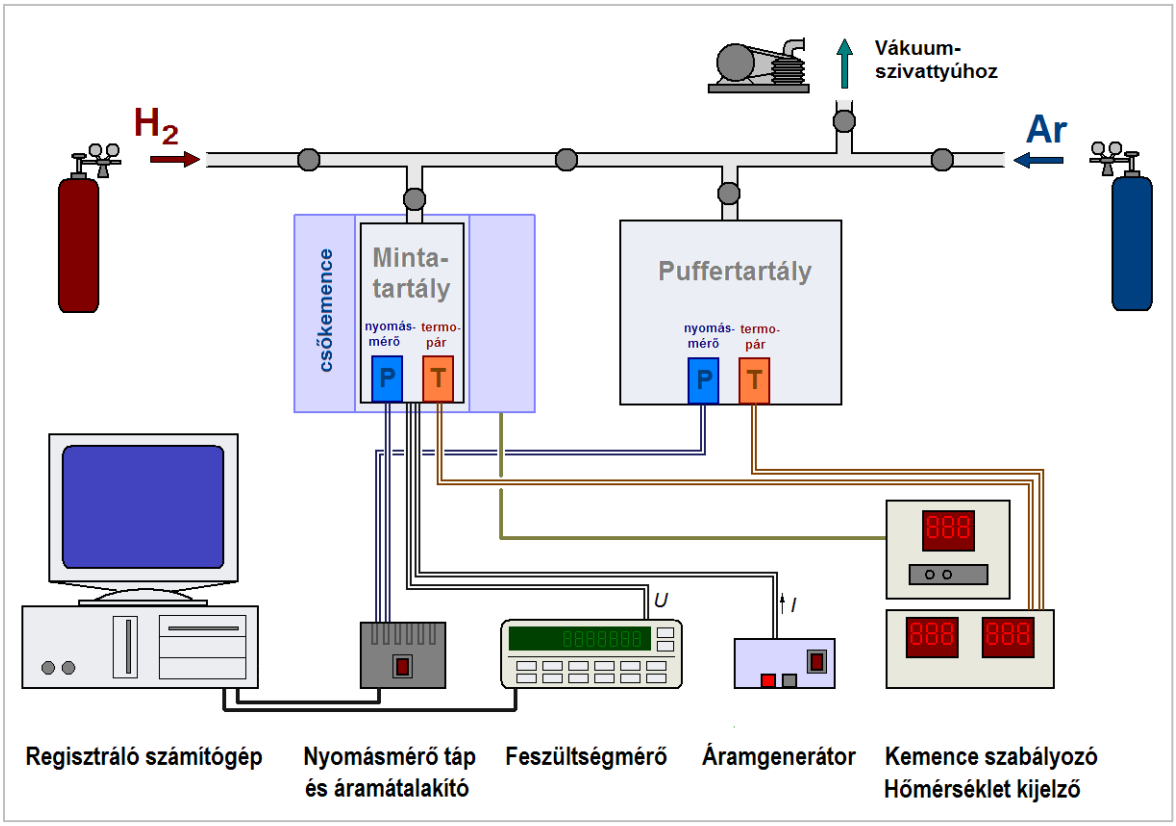
A Sieverts mérés lényege a következő: A berendezés két elválasztható térrészből – a mintaoldalból és a puffer oldalból – áll. Mindkét térrésznek ismert a térfogata, a benne lévő gáz hőmérséklete és nyomása, ezek alapján pedig a benne lévő gáz mennyisége. Ha a gáztérből a minta hidrogént abszorbeál, a gáztérben lévő gáz mennyisége lecsökken, ha hidrogén szabadul fel, a gáz mennyisége megnő. A mérési folyamatról bővebben lásd a 3.2.3 fejezetet és az [s3] irodalmat.

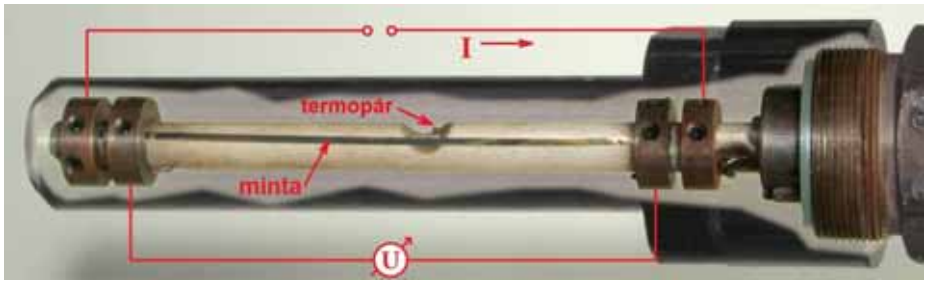
Az ellenállásméréshez a 4 pontos mérési elvet használtam: a minta két végén bevezetve állandó áramot hajtottam át rajta, míg két közbenső ponton mértem az eső feszültséget. A négy elektromos vezetéket, valamint a közvetlenül a minta mellett elhelyezett termopár két vezetékét egy egyedileg tervezett huzalátvezetővel vezettem ki a nagynyomású térből.

A berendezésbe épített gyári alkatrészek: gáztér szerelvényei: csapok, csatlakozók, puffertartály (Swagelok rozsdamentes elemek), csövek (ø 3 és 6 mm rozsdamentes acél), nyomástávadók (Swagelok PTI-S-AG16-15AS, piezoelektromos), feszültségmérő (Agilent 34401A mutimeter), vezérlő számítógép, csőkemence + szabályozó: HAGA KD48P, 3 db hőmérő termopár (K típusú, puffertartályban, mintatartályban, kemencében), vákuumszivattyú, alumínium vázszerkezet (ITEM).

A berendezésbe épített saját tervezésű alkatrészek: tömített, fűthető mintatartály (rozsdamentes acél) négypontos mintatabefogással és huzalkivezetéssel, áram-feszültség átalakító a nyomástávadókhoz, áramgenerátor (I_{const} = 50.4 mA), LabView mérőprogram (P_1, P_2, U regisztrálása).

A berendezés felépítését a 3.7. ábra mutatja.





3.7. ábra: A mérőrendszer felépítése (fent) és a mintatartályban a befogott minta (fotómontázs, lent)

3.2.1 A berendezés térfogat-kalibrálása

Az elnyelt hidrogéntartalom meghatározásához ismerni kell a berendezés mintaoldali és pufferoldali térfogatát. Mivel nem csak ismert térfogatú elemek voltak a rendszerben, a szükséges térfogatokat ki kellett mérni. Ezt a következő módon végeztem:

1. Környezeti hőmérsékleten feltöltöttem a mérőrendszer minta- és puffer oldalát P_{m1} illetve P_{p1} nyomásra hidrogénnel ($P_{m1} \approx 1$ atm, $P_{p1} \approx 10$ atm).

2. A két térrészt összenyitottam, ekkor kialakult egy közös P_{mp1} nyomás.

3. Ezt követően a mintatartályba helyeztem egy ismert V_k térfogatú kitöltőtestet, majd az 1-2. lépést megismételtem: vákuumozás után feltöltöttem a rendszert hidrogénnel, mértem P_{m2} és P_{p2} nyomásokat, majd az összenyitott térben kialakuló P_{mp2} nyomást.

Ezekből a mérési eredményekből az általános gáztörvény segítségével meghatározható V_m/V_p (9) illetve $(V_m-V_k)/V_p$ (10) térfogatarányok (V_m a mintaoldal térfogata, V_p a puffer oldal térfogata), ezekből pedig V_m és V_p térfogatok:

A rendszerben lévő anyagmennyiség megegyezik az összeengedés előtt és után (a két oldal hőmérséklete azonos, környezeti hőmérséklet):

$$P_{m1} \cdot V_{m1} + P_{p1} \cdot V_{p1} = P_{mp1} \cdot (V_m + V_p) \,. \tag{8}$$

Az egyenlet átrendezésével kapjuk:

$$\frac{V_m}{V_p} = \frac{P_{p1} - P_{mp1}}{P_{mp1} - P_{m1}} \,. \tag{9}$$

Azonos módon felírva a minta oldal térfogatát V_k térfogatú kitöltőtesttel csökkentett esetben:

$$\frac{V_m - V_k}{V_p} = \frac{P_{p2} - P_{mp2}}{P_{mp2} - P_{m2}} \,. \tag{10}$$

(9) és (10) egyenletekből kifejezhető V_p térfogat:

$$V_p = \frac{V_k}{\dfrac{P_{p1} - P_{mp1}}{P_{mp1} - P_{m1}} - \dfrac{P_{p2} - P_{mp2}}{P_{mp2} - P_{m2}}} \,. \tag{11}$$

Az egyenlet alapján kiszámítható V_p térfogat, (9) egyenlet alapján pedig V_m mintaoldali térfogat.

Méréseim alapján ezekre a következő értékeket kaptam: **V_m = 30,3 cm^3** és **V_p = 148,2 cm^3.**

A mérési hiba minimálisra csökkentése érdekében a térfogatok meghatározásához nem egy nyomásmérési eredményt, hanem 50 mért nyomásérték átlagát vettem alapul. Az egymás után elvégzett mérések szórása alapján a térfogat-meghatározás pontosságát ±0,15 cm^3-re becsülöm.

A számítási módszerhez meg kell említeni, hogy a valóságos gázok viselkedése kompresszió hatására bizonyos mértékben eltér az ideális gáztörvénytől (ezt írja le a van der Waals egyenlet), azonban a méréseim során használt gázok, nyomásértékek és hőmérsékletek mellett ez az eltérés minimális, az ebből származó mérési hiba 1 % alatti.

3.2.2 A berendezés hőmérséklet-kalibrálása

Méréseim során a berendezés minta oldali részét fűtöttem. Azonban a teljes térfogatot nem fűthettem állandó hőmérsékletre (nyomásmérőket, csapokat stb.). A valóságban a mintatartó tartály hőmérsékletét állítottam be egy adott T_m hőmérsékletre, a mintaoldal kemencén kívüli része környezeti hőmérsékleten volt; a két részt összekötő, 3 mm-es külső átmérőjű csőben pedig a két hőmérséklet közti hőmérséklet-gradiens. Ezt számításaim során úgy vettem figyelembe, hogy az elnyelt gázmennyiség meghatározásánál nem T_m hőmérséklettel számoltam, hanem egy ennél kisebb, T_m* hőmérséklettel, amely a mintaoldali gáztér átlaghőmérséklete. Ez elméletileg a fűtött tér hőmérsékletének és a fűtetlen tér hőmérsékletének az egyes térfogatokkal súlyozott átlagával közelíthető (az átmeneti kis térfogatrészt elhanyagolva).

A gyakorlatban ezt a T_m* átlaghőmérsékletet méréssel határoztam meg. A mérés elve az volt, hogy meghatározzam azt az állandó hőmérsékletet, amin a mintaoldali gázmennyiség V_m térfogatban a mért P_m nyomást eredményezi. Ezt a mérést a következő módon végeztem:

1. A rendszer levákuumozása után engedtem a minta oldalra P_m^0 (~1 atm), míg a puffer oldalra P_p^0 (~10 atm) hidrogént.

2. A mintatartályt felmelegítettem T_m hőmérsékletre. Ekkor megmértem a P_m és a P_p nyomásokat (50-50 mérés átlaga).

3. A két térrészt összenyitottam, így kialakult egy közös P_{mp} nyomás, míg a mintatartály továbbra is T_m, a puffertartály (és a mintaoldal fűtetlen része) T_k környezeti hőmérsékleten volt.

Az összenyitás előtti és utáni állapotban azonos gázmennyiség volt a két térrészben, így az általános gáztörvényt felírva kapjuk (a mintaoldalon átlagos T_m* hőmérsékletet feltételezve):

$$\frac{P_p \cdot V_p}{T_k} + \frac{P_m \cdot V_m}{T_m^*} = \frac{P_{mp} \cdot V_p}{T_k} + \frac{P_{mp} \cdot V_m}{T_m^*} . \qquad (12)$$

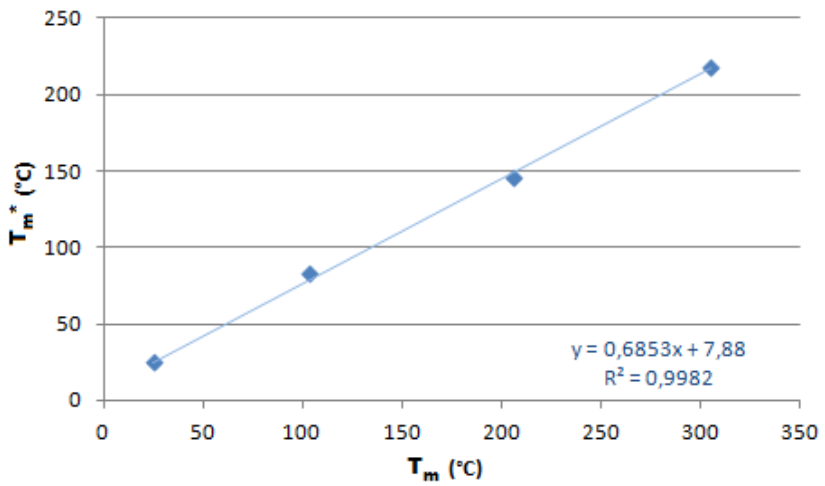
Az egyenletből kifejezhető T_m*:

$$T_m^* = T_k \cdot \frac{P_{mp} \cdot V_m - P_m \cdot V_m}{P_p \cdot V_p - P_{mp} \cdot V_p} . \qquad (13)$$

Abszolút nyomás- és hőmérséklet értékekkel, valamint a már ismert V_m és V_p térfogatokkal számolva tehát bármely T_m hőmérsékleten mérve kiszámítható a T_m* hőmérséklet.

A mérést három különböző hőmérsékleten végeztem el, és a környezeti hőmérséklettel együtt (ahol $T_m = T_m$*) négy mérési pontra egyenest illesztettem. Az illeszkedés minimális hibája alátámasztja az elméleti megfontolást, miszerint a környezeti hőmérséklethez képest mért ΔT_m ($= T_m - T_k$) és ΔT_m* ($= T_m^* - T_k$) között lineáris összefüggés áll fenn: ΔT_m* és ΔT_m aránya megegyezik a mintaoldal teljes térfogatának és fűtött térfogatának arányával. (A konkrét esetben tehát a 3.8. ábrán látható egyenes meredeksége alapján a fűtött térrész a teljes mintaoldali térfogatnak körülbelül 68,5%-a.)

Méréseim során a hidrogénelnyelés meghatározásánál úgy számoltam a mintaoldalon levő hidrogén mennyiségét, hogy a mintaoldal tejes V_m térfogatát az előbbiekben leírt módon meghatározott T_m* hőmérsékletűnek vettem.



3.8. ábra: A mintaoldal T_m* átlaghőmérsékletének és a fűtött rész T_m hőmérsékletének összefüggése

3.2.3 A mérések folyamata, mérési pontosság

Sieverts mérési elv esetén a teljes (minta és puffer oldali) gázmennyiségből kell meghatározni a minta által elnyelt hidrogénmennyiséget. Az egyes gázterekben lévő hidrogénmennyiség meghatározásához a hidrogén móltérfogatából indultam ki, ami az ideális gázok móltérfogatánál valamivel nagyobb: V_{norm} = 22,429 dm^3/mól normál körülmények között (0°C, 1013 hPa)[68]. A gáztörvény alapján a hidrogén móltérfogata T[K] hőmérsékleten és P[Pa] nyomáson:

$$V_{T,P} = V_{norm} \cdot \frac{T \cdot P_{norm}}{T_{norm} \cdot P} \text{ dm}^3\text{/mól.} \tag{14}$$

Ismert V[dm^3] térfogatban lévő gázmennyiség:

$$n_{H_2} = \frac{V}{V_{T,P}} = \frac{V \cdot T_{norm} \cdot P}{V_{norm} \cdot T \cdot P_{norm}} \text{ mól.} \tag{15}$$

A normálállapot értékeit behelyettesítve adódik (P, V és T értékét Pa, dm^3 és K-ben megadva):

$$n_{H_2} = 1,2022 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{P \cdot V}{T} \text{ mól.} \tag{16}$$

Mivel a hidrogént disszociált állapotban (atomosan) nyelik el a fémek, az elnyelt hidrogénmennyiség megadásához használt H/M érték számításához ennek az értéknek a kétszeresét kell venni:

$$n_H = 2,4044 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{P \cdot V}{T} \text{ mól.} \tag{17}$$

A hidrogén moláris tömegéből adódik (M ≈ 1 g/mól H), hogy számszerűen ugyanennyi gramm hidrogén van V térfogatban P nyomáson és T hőmérsékleten.

A hidrogénelnyelés-mérés elején a minta oldalon P_{m0}, a puffer oldalon P_{p0} nyomás van (P_{m0} az egyensúlyi (plató) nyomás alatti érték, lehet vákuum is). Így (16) alapján kiszámítható kezdetben mindkét gáztérben lévő hidrogénmennyiség – ez a rendszer teljes hidrogéntartalma: $n_{össz}$ (a mintaoldalon T_m* hőmérséklettel számolva). Ezután összenyitjuk a két gázteret, majd ismét elzárjuk. A puffer oldalon beáll egy kisebb, P_{p1} nyomás, míg a minta oldalon – az elnyelés hatására – egy folyamatosan csökkenő P_{mi} nyomás mérhető. Ez alapján bármely *i* időpontban meghatározható a két gáztérben levő hidrogénmennyiség: $n^i_{gáztér}$. Az összes hidrogénmennyiséghez képest a különbség megegyezik a minta által elnyelt hidrogénmennyiséggel:

$$n^i_{elnyelt} = n_{össz} - n^i_{gáztér} . \qquad (18)$$

Lassabb elnyelési folyamatoknál számolhatunk egyszerűbb módon: ekkor csak a minta oldali gáztérben lévő hidrogénmennyiséget figyeljük, és az átengedés után közvetlenül mért értéket vesszük kiindulási mennyiségnek. Ennek az egyszerűbb számításon túl az is előnye, hogy – mivel a mintaoldal térfogata kb. 1/6-oda a teljes térfogatnak, a hidrogénmennyiség meghatározása 6-szor pontosabb; valamint nem kell két különböző hőmérsékletű gáztérrel számolni, ami a 3.8. ábra alapján történő számolás esetleges pontatlanságából eredő hibát csökkenti. Jóllehet, átengedés után el kell teljen bizonyos időnek, mire az átengedett gáz felveszi a magasabb hőmérsékletet. A mintatartály jelentős hőkapacitása és a hidrogén molekulák gyors mozgása miatt ez az átmeneti idő rövid – méréseim alapján néhány (maximum 10) másodperc.

A hidrogénelnyelés-mérés pontossága

A mérés pontosságát meghatározza az egyes rész-mérések pontossága:

Hőmérsékletmérés: pontossága 1°C, az általam vizsgált tartományban az ebből származó bizonytalanság 0,2-0,35% közötti.

Térfogatmérés: nyomásmérésből számítottam térfogatot, így alapvetően a nyomásmérés pontossága határozza meg a térfogatmérés bizonytalanságát. Mivel 50 mérési pontból és több méréssorból átlagolva számoltam, becslésem szerint a mérés hibája 1% körüli.

Nyomásmérés: a nyomásmérők adatlapja szerint pontosságuk 0,25% a teljes mérési tartományhoz képest, a mérési pontokra illesztett egyenest tekintve 0,125%. A konkrét esetben előbbi 0,04 bar, utóbbi 0,02 bar. Mivel a nyomásmérési eredmények általában 0,1 bar tartományon belül szórtak, az értékeket – megfelelő körültekintés mellett – minden esetben átlagoltam, a nyomásmérés pontosságát 0,02 bar-nak vehetjük. Figyelembe véve, hogy a nyomásesés 0,5-1 bar közötti volt hidrogénelnyelés méréskor, a nyomásmérés pontatlanságából adódó hiba 2-4%.

A felsorolt és egyéb lehetséges hibaforrások figyelembevételével a mérés teljes bizonytalanságát 5% körülire becsülöm, ami volumetrikus mérés mellett jó értéknek mondható; az általam végzett – főként kvalitatív – mérésekhez megfelelő pontosság.

A hidrogéntartalom-ellenállásváltozás összefüggés meghatározása

Ha az ellenállásmérést, mint kvantitatív hidrogéntartalom-meghatározási módszert szeretnénk alkalmazni, ehhez szükséges a hidrogéntartalom (H/M érték) és az ellenállás-változás (R/R_0) összefüggésének pontos kimérése. Ezt az irodalomban általában különböző mértékben hidrogénezett minták ellenállásának és hidrogéntartalmának mérésével (pl. tömegméréssel), vagy a hidrogénezett mintából felszabaduló hidrogénmennyiség mérésével (pl. gáz-kromatográfia) határozták meg. Az előbbi módszert magam is alkalmaztam korai vizsgálataimnál.

Az általam épített berendezéssel ezt az összefüggést egy hidrogén-telítési ciklus alatt ki lehet mérni: az **elnyelt hidrogéntartalmat** a regisztrált nyomásértékekből a fentebb ismertetett módon meg lehet határozni, míg minden egyes mérési pontban regisztráltam a minta ellenállását is, így a kezdeti értékre **normált ellenállás** is egyszerűen számítható. A két értéket egymás függvényében ábrázolva egy exponenciális görbére illeszkedő pontsorozatot kapunk (lásd 3.1. ábra). A görbe egyenletét tekinthetjük a két érték (H/M és R/R_0) közötti összefüggésnek. Így a későbbi ellenállásmérési eredményből számítható az aktuális hidrogéntartalom – feltéve, hogy az adott vizsgálati körülmények között nem következik be semmilyen mikroszerkezeti változás az anyagban.

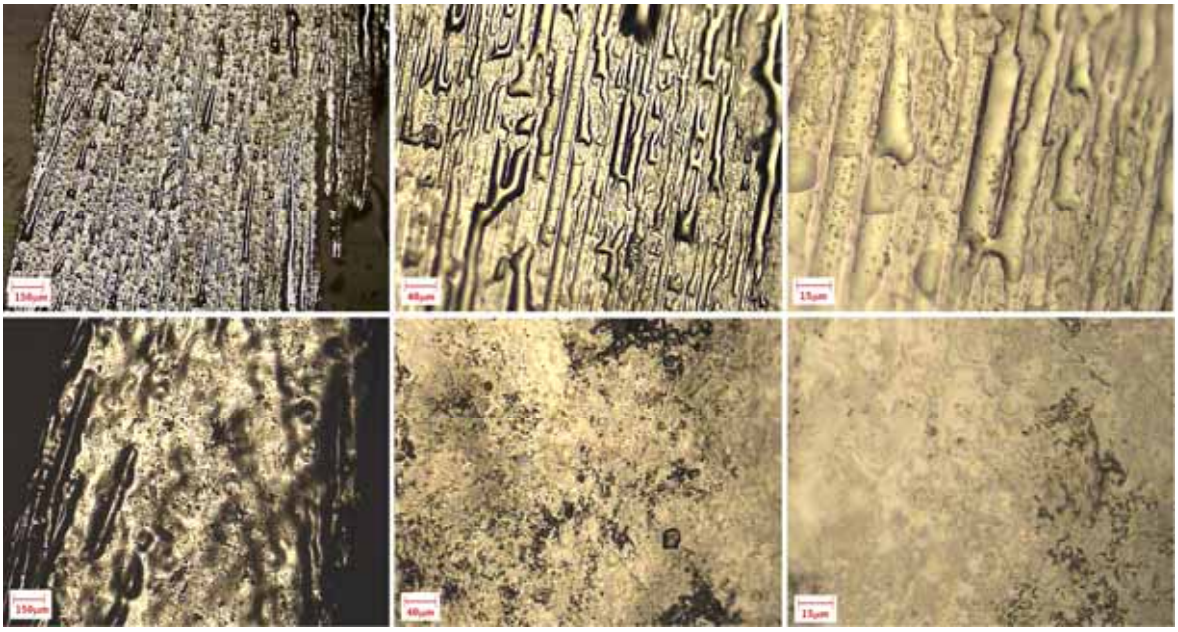
Az általam vizsgált ötvözeteknél úgy találtam, hogy a hidrogéntartalom-ellenállásváltozás összefüggés független a hőmérséklettől, valamint abszorpcióra és deszorpcióra is alkalmazható. Ugyanakkor az első feltöltéskor lejátszódó térfogatnövekedés néhány % maradó ellenállás-növekedést okoz (lásd 3.3. ábra).

3.3 Optikai mikroszkópi vizsgálat

A mikroszkópi vizsgálatokat a CSM Instruments, Micro-Combi Tester MB-10 berendezés videomikroszkópjával végeztem. A képeket digitálisan rögzítettem, háromféle nagyítással. A legnagyobb felbontású képek 3900 pixel/mm felbontással készültek.

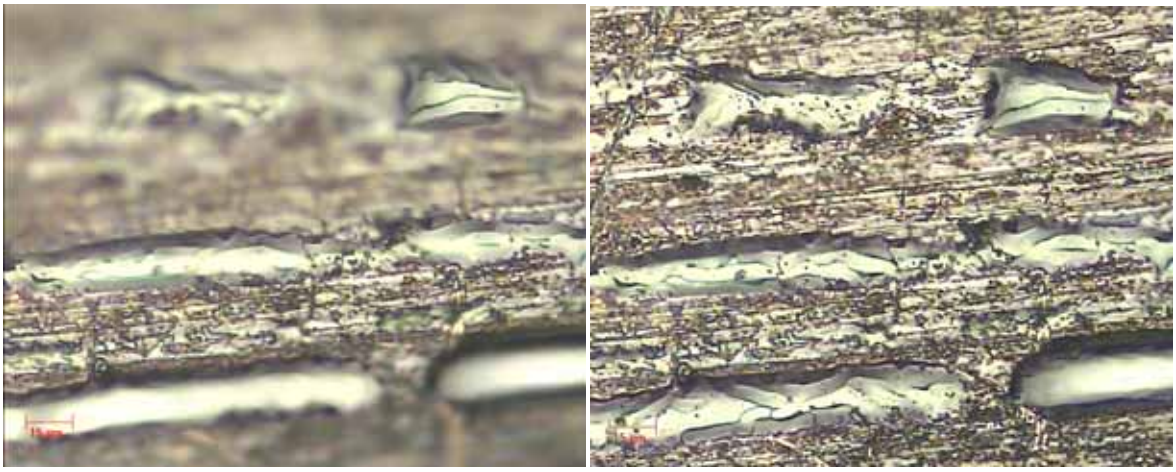
A Zr-alapú szalagok felületén látható makro- vagy mikroszkópi elváltozások nem voltak tapasztalhatók a hidrogénezés folyamán, így az optikai vizsgálati módszert csak a Mg-alapú minták esetében használtam.

A szalagok két oldalának (hűtőhenger felőli ill. szabad oldal – lásd 3.5. fejezet) eltérő felületi struktúrája szabad szemmel és mikroszkóp alatt is látható: a henger felőli oldalra egy erős barázdáltság jellemző (10-15 µm széles, ~ 5 µm mély árkokkal), amit feltehetően a henger és a szalag közé szorult védőgáz (Ar) alakított ki. A szalagok szabad felülete ezzel szemben csak kis mértékben hullámos, a szélek felé „kiszálkásodó” (lásd 3.9. ábra). Utóbbi felületen ugyanakkor optikailag is észlelhetők inhomogenitások, melyeket az EDAX és XRD mérések is kimutattak: ezek egyrészt szerves szennyeződések, másrészt az összetételtől függő ötvözőkiválások (pl. vanádium), valamint kristályos fázisok.



3.9. ábra: Egy gyorshűtött szalag jellegzetes felülete: balról jobbra: 27x, 108x és 270x nagyítással, a fölső sorban a szalag hűtőhenger felőli, alul a szabad oldala

A szalagok – hidrogénfelvétel hatására tovább fokozódó – erős felületi domborzata miatt a mikroszkópi kép élességi tartománya (mélységélessége) legtöbbször nem volt elegendő a teljes látómezőben éles kép eléréséhez. Ilyenkor egy digitális mélységélesség-növelő technológiát, az un. ***focus stacking (élességi tartomány kiterjesztés)*** módszert használtam a minden részletében éles kép eléréséhez. Ennek lényege, hogy több képet készítek a minta legmagasabb és legmélyebb pontja között több élességi síkban. Ezekből a képekből egy szoftver úgy készít egy kiterjesztett élességi tartományú képet, hogy az egyes képekből összevágja az éles területeket. A részképek illesztése biztosítja, hogy a szoftveres beavatkozás ne torzíthassa, módosíthassa a képet, az eredményezett kép minden részlete az eredeti képek szerinti helyén maradjon.



3.10. ábra: Normál és kiterjesztett élességi tartományú mikroszkópi kép [s8]

3.4 Egyéb vizsgálatok

A méréseim során alkalmazott további vizsgálatokat az alábbiakban ismertetem. Terjedelmi korlátok miatt csak az egyedi, illetve szélesebb irodalmi háttérrel nem rendelkező módszereket áll

módomban részletesen bemutatni, a többi vizsgálatnál csak a mérőberendezést, mérési paramétereket illetve az irodalmi hivatkozást adom meg.

Mikrokeménység mérés: A BME Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki karának Járműgyártás és -javítás Tanszékén (BME JJT) végeztem a méréseket Hannemann típusú mechanikus mikrokeménység-mérőn. A mintákat keményfém alapra helyezve végeztem a mérést – a szubsztrát-hatás kiküszöbölése érdekében – megfelelően kicsire választott (1000 mN) mérőerővel. A lenyomatok mélysége minden esetben kevesebb, mint 3 µm volt. A mérésről bővebben lásd [71] irodalmat.

Termofeszültség mérés: A termofeszültség jelensége már régóta ismert és alkalmazott termopár hőmérőknél. Az alapjelenség leírása és alkalmazása, mint roncsolásmentes anyagvizsgálat a [105] irodalomban található. A BME JJT-n épített egyedi mérőberendezésen mértem – a berendezésről és a mérés folyamatáról a [104] irodalomban található leírás.

Ellenállásmérés: Négypontos ellenállásmérési elvet használtam vizsgálataim során 50 mA áramerősséggel. A feszültséget Agilent 34401A 0,1 µV felbontású feszültségmérővel mértem.

Optikai geometriamérés: A minták keresztmetszeti geometriájának meghatározására optikai mérési elvet alkalmaztam: a mérendő szalagokat műgyantába öntöttem, majd a vizsgálandó síkban (a hosszanti irányra merőlegesen) lecsiszoltam és políroztam a beöntött mintát. Az így előkészített felületet 0,1 µm felbontású, Mitutoyo optikai mérőgépen vizsgáltam. A szalagok keresztmetszetéről digitális felvételeket készítettem, melyek felbontása – 10 referencia mérés átlagából – 1517,7 pixel/mm. A nagy felbontású digitális képek alapján számítottam a minták szélességét, vastagságát, valamint saját számítógépes programom segítségével a keresztmetszetüket. Mivel a szalagok keresztmetszete nem állandó, három különböző helyen mértem meg a keresztmetszeti geometriákat és ezek átlagát vettem végső értéknek.

3.11. ábra: Optikai méréshez beöntött minták

Szintén optikai mérési elvet használtam Mg-alapú minták maratás hatására bekövetkező tágulásának mérésére, ennek részleteit az 5.3.1. fejezetben ismertetem.

Sűrűségmérés: A minták geometriájából fakadóan sűrűségük mérése nem triviális feladat, erre a célra megfelelő mérési elvet kellett kidolgozzak. Az első méréseket a szabálytalan

geometriájú testek sűrűségmérésére alkalmazott módszerrel (lásd [42]), az Arkhimédész-törvény alapján végeztem: a mintákat egy precíziós mérlegre tett petróleummal teli edénybe merítettem. Ekkor a bemerített minták által kiszorított petróleum súlya megegyezik a felhajtóerővel, ami a mérlegen a bemerítés előtti állapothoz képest súlytöbbletként jelentkezik. A petróleum sűrűségének ismeretében (adott hőmérsékleten) így kiszámolható a bemerített test térfogata.

Ez a mérési elv az esetemben több hibát rejthet magában: Egyrészt a mintáim felülete helyenként igen tagolt, aminek következtében levegőbuborékokat vihet magával a folyadékba (a petróleum jó nedvesítő-képessége ellenére) mérési hibát okozva. Ez a jelenség szemmel látható méretben nem jelentkezett. A másik probléma, hogy bár a mérleg felbontása 0,1 mg (Mettler EL 204-IC analitikai mérleg), a tapasztalat szerint a pontos beállás lassan történik, vagyis a mérleg nehezen igazodik a kis súlyváltozásokhoz,ami a minta bemerítéséből vagy a petróleum párolgásából fakad. Ez a hiba csökkenthető nagyobb mintamennyiség mérésével. A hiba jelenlétére utaltak a mérési eredmények: a mintamennyiség növelésével a mért sűrűségérték közelítettek egy adott értékhez – ami minimális hibával azonos volt a következőkben bemutatásra kerülő méréssel kapott eredménnyel.

A pontosabb sűrűségértékeket végül a geometria- és tömegmérés alapján számoltam: a minták keresztmetszetéről készített nagy felbontású (1517 pixel/mm) digitális képekből határoztam meg az egyes szalagok keresztmetszetének területét. A szalagok hosszának ismeretében így kiszámítottam a térfogatukat, tömegük ismeretében pedig a sűrűségüket.

A mérési módszerhez meg kell jegyezni, hogy a legnagyobb mérési bizonytalanságot a minták változó keresztmetszete okozta, ezért az ismert tömegű szalagokról 3-3 keresztmetszetben készítettem csiszolatot, az eredményt pedig a mért keresztmetszet-területek átlagából számoltam. További mérési bizonytalanságot okoz a digitális képek kiértékelése, valamint a minták beöntésének merőlegeshez képesti szöghibája. Előbbi valamennyi minta esetén azonos módon (szoftveresen) történt, így összehasonlító mérések esetén ez a hiba elhanyagolható. A merőlegeshez képesti ***α*** *szöghiba 1/cos(α)-szoros területet eredményez, ami a becsült ±3°-os szöghiba esetén maximum 0,14%-os mérési hibát okoz. A további mérési bizonytalanságokkal együtt (tömegmérés, hosszmérés) a sűrűségmérés fajlagos hibája becslésem szerint maximum 2%.*

XRD mérés (X-ray diffraction): A röntgen-diffrakciós mérés alapelve, hogy a Bragg-egyenlet alapján vizsgálható a minta atomi szerkezete: kristályos anyagok esetén meghatározhatók a kristályrács jellemző paraméterei, amiből lehet következtetni a kristályos fázis anyagára, amorf mintáknál pedig az átlagos atomi távolságokra, és ennek szórására. Többfázisú rendszereknél a csúcsok területéből a kristályos fázisok aránya, félérték-szélességükből – a Scherrer-képlet alapján – a jellemző krisztallitméret is meghatározható [115]. A mérésről bővebb információ található a [71] és [115] irodalmakban. A méréseket az ELTE Anyagfizikai Tanszékén, Philips X'Pert diffraktométerrel végeztem és Pro'Fitt programmal értékeltem ki.

EDAX mérés (Energy-dispersive X-ray spectroscopy): Röntgen-energiadiszperzív elem-meghatározás: a gerjesztett atomok a karakterisztikus röntgensugárzásuk hullámhosszából azonosíthatók. Leírása megtalálható [106] irodalomban. A méréseket a BME Anyagtudomány és Technológia Tanszékén végeztem.

DSC mérés (Differential scanning calorimetry): A kalorimetriás mérés során egy izolált kamrába helyezett vizsgálati és referencia minta melegítése közben elnyelt/felszabaduló hőmennyiséget mérjük, ami alapján meghatározható a minta hőmérsékletfüggő fajhője, illetve a hőelnyeléssel (endoterm) vagy hőfelszabadulással (exoterm) járó folyamatok. Bővebben lásd [107]. A méréseket az MTA Wigner Fizikai Kutatóközpontban (volt KFKI Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet) végeztem egy egyedileg épített berendezésen.

3.5 Vizsgálati minták készítése

A kutatómunkám első felében vizsgált mintákat (NiZr és FeZr-alapú ötvözetek) készen kaptam egy korábbi, hasonló kutatómunka [1] után. Ezek a vizsgálataim előtt körülbelül 10 évvel készültek az MTA Wigner Fizikai Kutatóintézetben (volt KFKI Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet) melt-spinning eljárással (erről a technológiáról bővebben írok a 64. oldalon). A szalagokat ezután levegőn, szobahőmérsékleten tárolták.

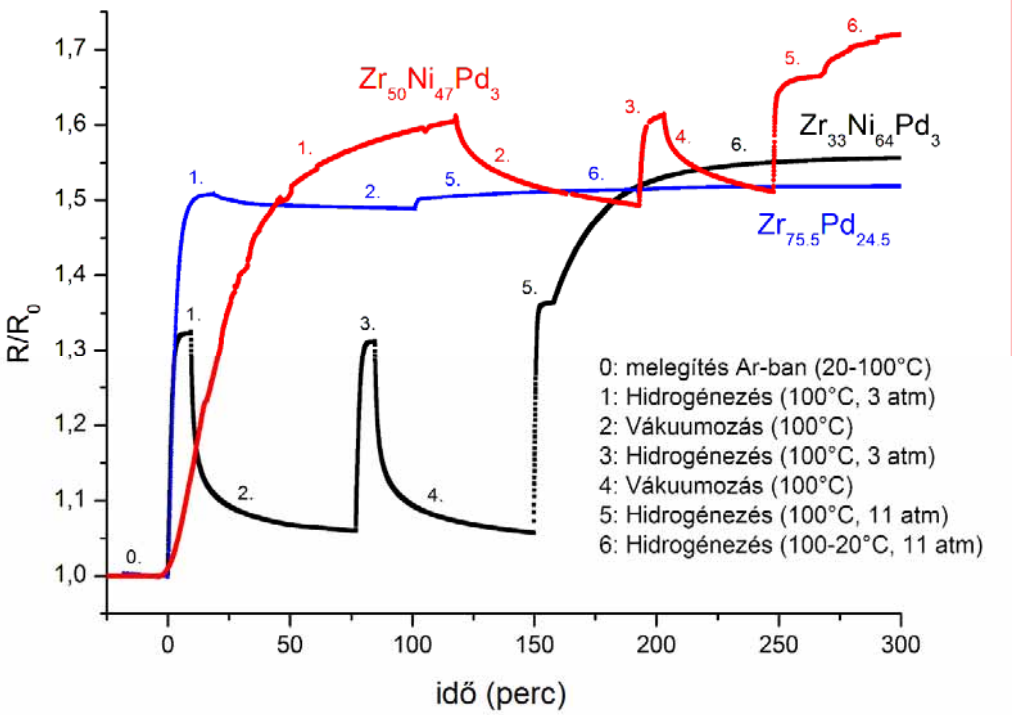
A kutatásom későbbi részében vizsgált Mg-alapú ötvözetek megtervezését és legyártását magam végeztem, a következő fejezetekben ezt a munkát mutatom be.

3.5.1 A Mg-alapú minták megtervezése

A készítendő magnézium alapú minták megtervezésénél alapvetően az irodalmi eredményekre, illetve saját korábbi – Ni-Zr-alapú amorf mintákon végzett – kutatásom eredményeire támaszkodtam.

A minták összetétele

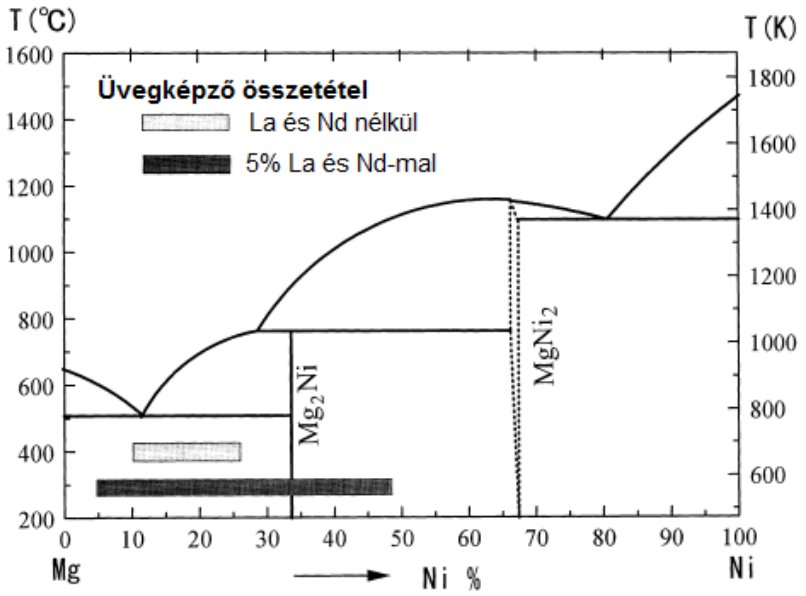
A 2.5. fejezetben ismertetett, leggyakrabban alkalmazott tároló alapanyagok közül a járműipar számára előnyös tulajdonságokkal rendelkező magnézium mellett döntöttem. A Zr-alapú üvegfém szalagok abszorpciós tulajdonságainak vizsgálata során szerzett jó tapasztalatok alapján, illetve az irodalomban az utóbbi években megjelent, egyre meggyőzőbb eredményeket követve a nikkelt választottam a magnézium fő ötvözőjének. A két fő összetevő arányát – szintén irodalmi eredményekre támaszkodva [9][12][22][37] – a reálisan elérhető legnagyobb hidrogéntartalmat szem előtt tartva 87 at% Mg – 13 at% Ni-nek választottam (tömegszázalékban kifejezve 73,5 : 26,5). Az ötvözet elméleti maximális hidrogéntartalma 5,6 tömeg%.



3.12. ábra: A Zr-tartalom hatása a feltöltési-kiürítési kinetikára Ni-Zr-Pd amorf szalagoknál [s1]

Az első vizsgálatokat követően készítettem nagyobb Ni-tartalmú mintákat is, melyeknél a hidrogéntartalom helyett a minél jobb kinetikát illetve az alacsony alkalmazási hőmérsékletet tartottam szem előtt. A 3.12. ábra jól mutatja, hogy Zr-alapú üvegfémek esetében a (magnéziumnál is erősebb hidridképző) Zr mennyiségének csökkentésével miként javul a feltöltési kinetika és a reverzibilitás. Célom ezen ötvözetekkel a Ni-Zr minták esetében elért jó kinetika reprodukálása volt nagyobb reverzibilis hidrogéntartalom mellett.

Az irodalom és saját korábbi méréseim egyaránt mutatták, hogy további katalitikus hatású ötvözők hozzáadásával az abszorpciós-deszorpciós kinetika jelentősen javítható, valamint az üvegképzési hajlam növelése szempontjából is előnyös további komponensek alkalmazása (lásd 3.13. ábra valamint [39]). Az irodalomban előforduló számos ötvöző közül igyekeztem minél többet kipróbálni, mivel a publikált eredmények alapján nem határozható meg egyértelműen, mely ötvöző milyen mértékben változtatja meg a MgNi alapötvözet tulajdonságait: az irodalom általában vagy egy-egy ötvöző hatását demonstrálja, vagy egy adott ötvöző mennyiségének függvényében vizsgálja a hidrogénezési tulajdonságokat, ritkán pedig két különböző ötvöző hatását hasonlítja össze (olykor egymásnak ellentmondó eredménnyel, lásd [7]). Általánosságban azonban elmondható, hogy a kutatócsoportok leginkább tapasztalati alapon választják ki az ötvözőket és azok mennyiségét. Ez idáig nem született olyan írás, mely a számos előforduló ötvöző hatását szisztematikusan, egymással összehasonlítva mutatná be. (A [7] irodalom 11 különböző fémötvöző hatását hasonlítja össze elméleti számítási modell alapján, de a vizsgálat csupán ezek felületi katalitikus hatására tér ki, és mérési eredményekkel csak részlegesen támasztják alá a kapott számítási eredményeket.)



3.13. ábra: Mg-Ni ötvözet üvegképzési tartománya további ötvöző nélkül, valamint La és Nd ötvözőkkel [19].

A készített mintáim MgNi alapötvözetéhez tehát további ötvözőket adtam: egyrészt a vizsgált Ni-Zr szalagok ötvözői közül (Cr, Cu, Pd), másrészt az irodalomban szereplő egyéb katalitikus ötvözők közül (Fe, Co, V [80], $LaNi_5$[13]) – ez utóbbi kivételével 3 atom% mennyiségben. Két technológiai anyagot is használtam az ötvözetek elkészítéséhez: az egyik egy Ce-dús *mischmetal* volt (a továbbiakban MM jelöléssel), a másik egy AZ91 jelű magnézium-alumínium ötvözet (főbb összetevői tömeg%-ban: Al: 9, Zn: 0.8, Mn: 0.2, Mg: maradék [41]). Előbbi egy természetesen előforduló ritkaföldfém-keverék, melyet a Mg-alapú abszorbens ötvözetek esetén az üvegképző hajlam javítása céljából szoktak alkalmazni [45], utóbbit például könnyűfém motorblokkok anyagaként használják, így a megmunkálás során hulladékként nagy mennyiségben keletkezik.

3.1. táblázat: A készített Mg-alapú gyorshűtött minták főbb jellemzői

Kémiai összetétel	Összetétel (tömeg%)				Elm. max. H-tart.* (tömeg%)
	Mg	Ni	Me1	Me2	
Mg	100,0	-	-	-	7,60
$Mg(LaNi_5)_{15}$	65,7	23,3	11,0	-	4,99
$MgNi_{10}MM_3$	67,7	18,8	7 (Ce)	6,5 (La, Nd)	5,15
$MgNi_{10}Fe_3$	73,7	20,5	5,8	-	5,60
$MgNi_{10}Cu_3$	73,1	20,3	6,6	-	5,56
$MgNi_{10}Cr_3$	74,0	20,5	5,5	-	5,62
$MgNi_{10}Co_3$	73,5	20,4	6,1	-	5,59
$MgNi_{10}V_3$	74,1	20,5	5,4	-	5,63
$MgNi_{10}Pd_3$	70,0	19,4	10,6	-	5,32
$(AZ91)_{90}Ni_{10}$	69,4	20,7	7,6 (Al)	2,3 (Zn)	5,27
$MgNi_{13}$	73,5	26,5	-	-	5,59
$MgNi_{17}Pd_3V_3$	56,0	29,9	9,5	4,6	4,26

* az összes elnyelt hidrogén MgH_2 formájában

Amorf/nanokristályos szalagok

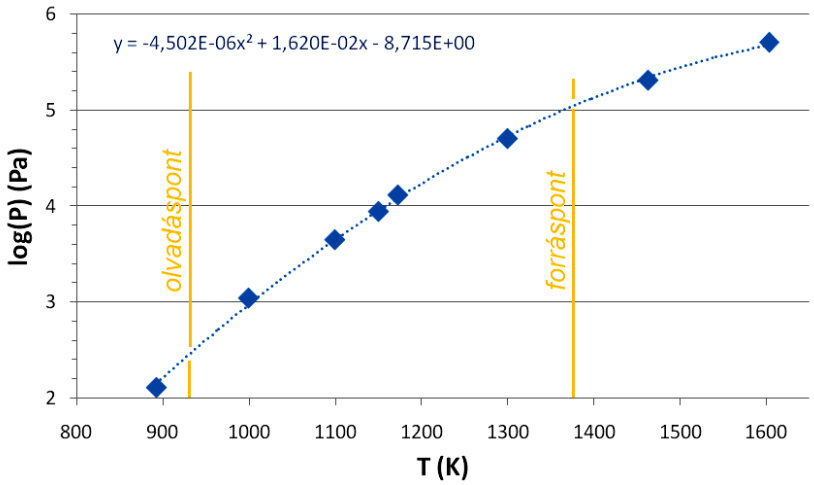
A 2.3 fejezetben leírt irodalmi eredmények, és a Ni-Zr üvegfém szalagokkal szerzett tapasztalataim egyaránt alátámasztották, hogy amorf vagy nanokristályos minták esetében

gyorsabb kinetika érhető el, mint azonos méretű kristályos mintáknál, és az abszorpciós folyamat könnyebben vizsgálható. Az ötvözetek megtervezéséhez segítségemre voltak irodalmi tapasztalatok, amelyek szerint a Mg_xNi_{100-x} biner ötvözetből az x = 74..90 tartományban lehet amorf szalagot előállítani, azonban bizonyos ötvözőkkel ez a tartomány kiterjeszthető: 5 at% La vagy Nd hozzáadásával az üvegképző tartomány x = 52..95-ig terjed (lásd 3.13. ábra). Más szerzők az üvegállapot nagyobb stabilitásáról, alacsonyabb kritikus hűtési sebességről és magasabb kristályosodási hőmérsékletről számolnak be Mg-alapú üvegfémek esetén további ötvözők hozzáadása esetén (például 25-30 at% Cu, 11 at% Gd és 8 at% Y [20], illetve 4 at% Ca és 25-30 at% Zn ötvöző hozzáadásával [21]).

Meg kell említeni, hogy a gyorshűtött szalagokhoz képest – mind diffúziós úthosszak, mind aktív felület tekintetében – jelentős előnnyel bírnak az irodalomban széles körben vizsgált nanoméretű porok. Emiatt az általam elért feltöltési sebességek jelentősen elmaradnak az ilyen anyagokon mértektől. A rendelkezésemre álló technikai feltételek mellett nem is tűzhettem ki célul néhány perces feltöltési időket, azonban a minták ötvözőinek és mikroszerkezetének hidrogén-abszorpció során betöltött szerepét ettől függetlenül eredményesen tudtam vizsgálni. A határozott mintageometria és a (legtöbb esetben) egyfázisú rendszer pedig sok zavaró hatás kiküszöbölését tette lehetővé. Az így szerzett tudást ötvözve az irodalomban leírt technológiákkal az eddigieknél előnyösebb tulajdonságokkal bíró abszorpciós porok lesznek előállíthatók.

3.5.2 Az ötvözetkészítés menete

Az ötvözetek elkészítésében a Magyar Tudományos Akadémia Wigner Kutatóintézete (volt Szilárdtestfizikai és Optikai Kutatóintézet - KFKI SZFKI), illetve az intézet munkatársa, Balogh István volt segítségemre. Itt végeztük az ötvözetek indukciós olvasztását valamint gyorshűtését.



3.14. ábra: A magnézium gőznyomása a hőmérséklet függvényében [21] alapján

Az alapanyagokat részben az MTA-SZFKI biztosította (elektrolitikusan kiválasztott nagytisztaságú Ni, Cr, Co, Cu, Fe, MM), részben a Sigma-Aldrichtől szereztem be (99.98 %-os tisztaságú, 4-30 mesh méretű Mg-granulátum, 99.99 % tisztaságú Pd granulátum, 99.7% tisztaságú V, $LaNi_5$ „hydrogen storage grade”), az AZ91 ötvözet pedig motorblokk-gyártási alapanyagból származott. A felületi oxidáció csökkentése és a jobb összeolvadás érdekében a magnézium granulátumból pogácsákat préseltünk felhasználás előtt.

Magnéziumötvözetek készítése az irodalmi tapasztalatok szerint nehézkes: a többi ötvözőhöz viszonyítva alacsony olvadáspontja (649°C) és magas gőznyomása miatt (lásd 3.14. ábra) a Mg-alapú ötvözetek készítése során magasabb védőgáz-nyomás alkalmazása, valamint a minták többszöri átolvasztása indokolt [22]. Ezekkel a nehézségekkel mi is szembesültünk. A többszöri próbálkozás után eredményre vezető technológia végül a következő volt:

1. Először Ni-dús előötvözeteket készítettünk vízszintes réz hidegtégelyben indukciós olvasztással Ar-védőgázban. Ennek egyik előnye, hogy a Ni valamennyi ötvözővel szilárd oldatot vagy intermetallikus vegyületet képezett, így a kis mennyiségű ötvöző beoldódása biztosított volt. (A magnéziumban a legtöbb ötvöző csak kis mértékben, vagy egyáltalán nem oldódik.) A másik előnye a hidegtégelyes olvasztásnak, hogy viszonylag gyorsan, anyagveszteség nélkül tudtuk biztosítani többszöri átolvasztással a Ni és a harmadik ötvöző homogén keveredését. Ezek mellett még egy járulékos előny a nikkel 1455°C-os olvadáspontjának kismértékű csökkenése.

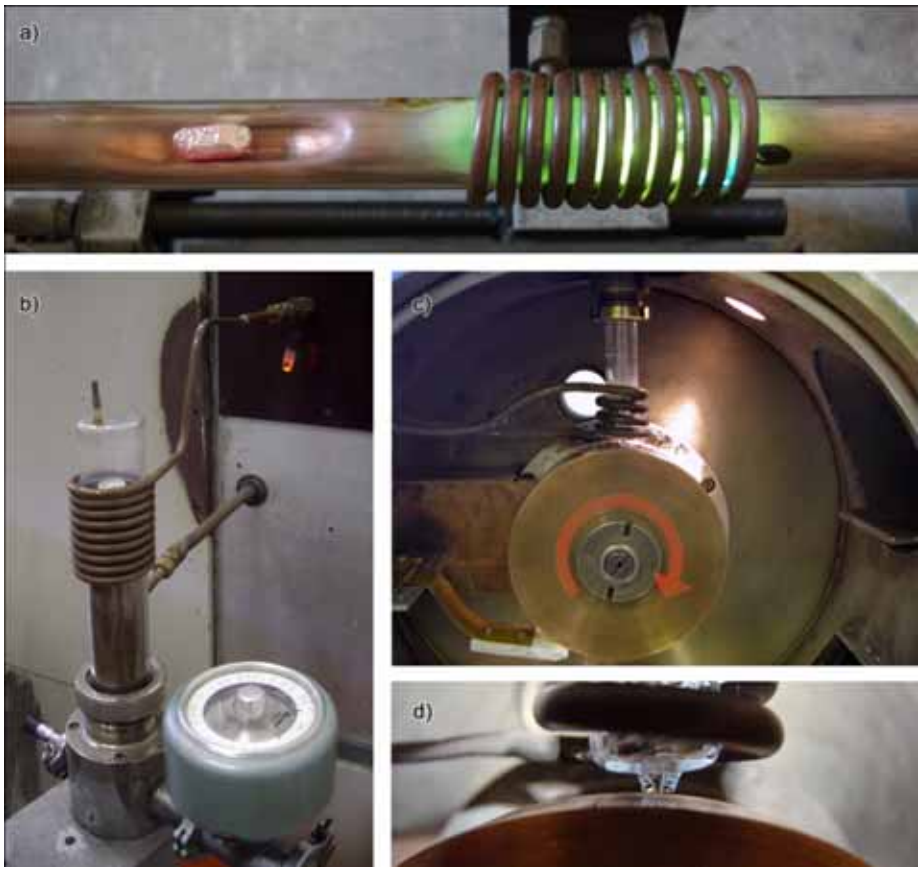
2. A magnézium és a Ni-dús előötvözet összeolvasztását a jelentős magnézium kipárolgás miatt egy függőleges elrendezésű indukciós olvasztóban végeztük szintén Ar védőgázban. A tégelyt illetően a választás – több kerámia és kerámia-bevonatos tégely kipróbálása után – végül egy egyedileg legyártott, nagy belső oldalferdeségű grafit tégelyre esett, amit boronitriddel vontunk be és kb. 1000°C-on kiégettünk. Ezzel egyrészt elkerültük, hogy a magnézium reakcióba lépjen a tégely anyagával, másrészt olvasztás után a mintát viszonylag könnyen ki lehetett szedni a tégelyből. (A kerámia tégelyekhez többnyire „hozzágyógyult” a magnézium, illetve a tégely falára lecsapódó Mg-gőz miatt csak a tégely összetörésével lehetett kiszedni a mintát.) Az ötvözetet a függőleges tégelyben is többször átolvasztottuk (a jobb keveredés érdekében minden alkalommal megfordítva a tégelyben), amíg a kettévágott minta homogenitásáról meg nem győződtünk.

   Olvasztás során külön figyelmet kellett fordítani az olvadék hőmérsékletére: a párolgás minimalizálása érdekében nem szabadott sokkal a magnézium olvadáspontja fölé melegíteni, a forráspontját (1107°C, ami 350°C-kal a Ni olvadáspontja alatt van) pedig semmiképp sem érhettük el, mert ekkor az olvadék fröcskölni kezd, ami akár szét is repesztheti a berendezés kvarcüveg búráját. Így hosszabb hőntartással kellett megvárni a Ni-dús előötvözet beolvadását.

3. A minták gyorshűtését az irodalomban gyakran előforduló „single-roller melt-spinning” eljárással végeztük a [38] irodalomban leírtakhoz hasonlóan. Ennek során a mintát egy kvarcüveg fúvókában Ar védőgázban indukciósan megolvasztottuk, majd a fúvóka 0,5 mm-es furatán keresztül Ar nyomás segítségével egy gyorsan forgó réz henger palástfelületére lőttük. A henger átmérője 150 mm, fordulatszáma 4000 1/min, így kerületi sebessége 31,4 m/s volt. Az olvadék becsült hűlési sebessége így 10^5-10^6 K/s volt.

   A megfelelő szalag eléréséhez a fúvóka furatának megfelelő mérete, a fúvóka-rézhenger távolság optimális beállítása (~ 2 mm) és a kilövési hőmérséklet megfelelő megválasztása egyaránt fontos volt. A magnézium olvadék agresszív redukáló hatására jellemző, hogy a kvarcüveg fúvókák egy használat után széttörtek.

Az ismertetett eljárással egy menetben 6-9 g ötvözetet készítettünk, melyből egyszerre 3-4 g-nyit gyorshűtöttünk. A kilövés eredményességétől függően ebből 1-2 g gyorshűtött szalag készült. A szalagok szélessége 1,5-2 mm között volt, hosszuk a kilőtt anyagmennyiségtől és a geometriától függően 5-20 méter. A szalagok pontosabb geometriai vizsgálatára a következő fejezetben térek ki. Az ötvözetkészítés technikáját mutatja be a 3.15. ábra.



3.15. ábra: Magnézium alapú gyorshűtött ötvözetek készítése: indukciós olvasztás vízszintes hideg tégelyben (a), függőleges, grafit tégelyben (b), a melt-spinning berendezés belseje (c) és a kvarc fúvóka lövési helyzetben (d)

3.5.3 Az ötvözetek alapvető vizsgálata

A minták elkészülte után azokat átfogó vizsgálatoknak vetettem alá. Ezek célja az alapvető fizikai jellemzők feltérképezésén túl egyrészt a gyártásuk során (elsősorban a magnézium-kipárolgás miatt) bekövetkezett összetétel-változások kimutatása volt, másrészt az anyag mikroszerkezetének vizsgálata.

Geometria mérése

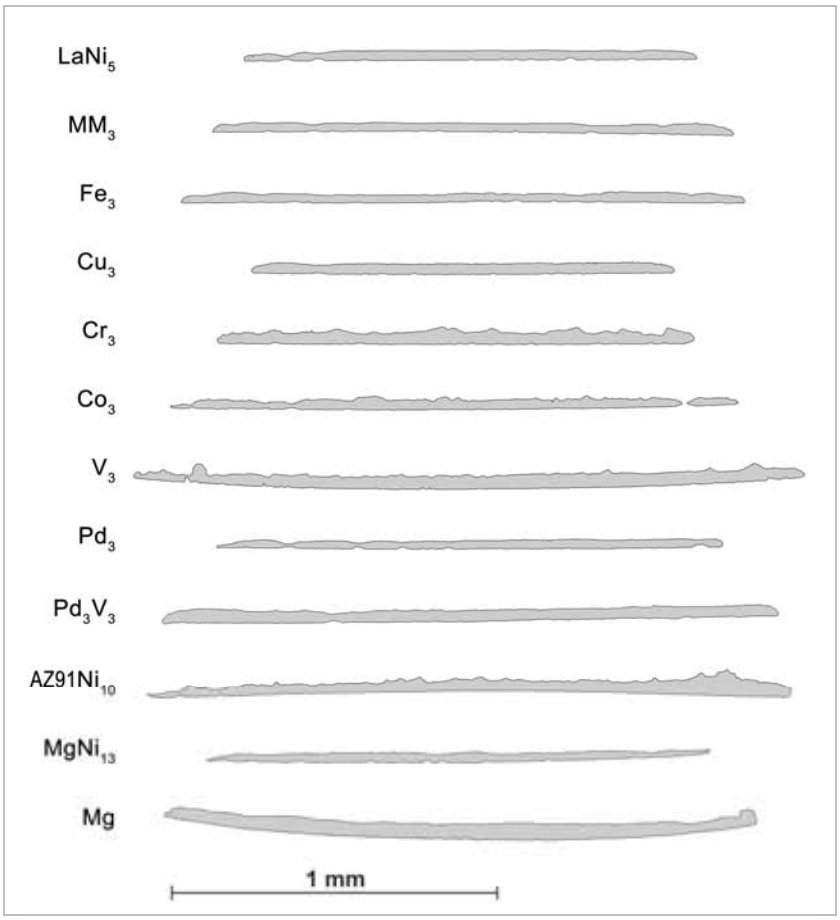
A minták hidrogénelnyelésének vizsgálatához fontos ismerni a minták vastagságát, keresztmetszeti geometriáját. A fajlagos ellenállás és sűrűség meghatározásához pedig a minták keresztmetszetének meghatározására volt szükség.

Tekintettel a minták méretére és alakjára, a geometria mérése hagyományos módszerekkel meglehetősen pontatlan eredményre vezetne. A pontosabb mérés érdekében a 3.4. fejezetben ismertetett optikai mérési elvet használtam, melynek segítségével meghatároztam a minták szélességét, vastagságát és keresztmetszetét. A 3.2. táblázat tartalmazza a mérési eredményeket,

melyeket három különböző szalagon mért értékek átlagaként kaptam. A készített keresztmetszeti képeket a 3.16. ábra mutatja.

3.2. táblázat: A készített gyorshűtött minták geometriai adatai

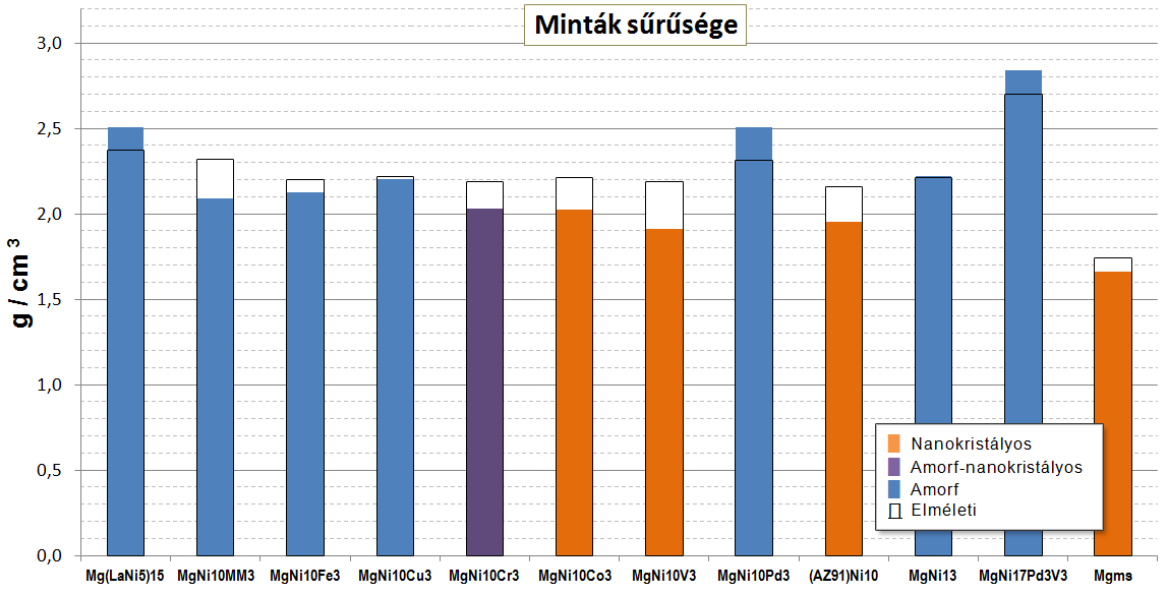
Minta	Szélesség (mm)	Vastagság max. (µm)	Vastagság átl. (µm)	Keresztm. (mm^2)
Mg	1,841	46,8	39,8	0,07340
$Mg(LaNi_5)_{15}$	1,3925	29,1	24,3	0,03381
$MgNi_{10}MM_3$	1,601	27,1	24,4	0,03913
$MgNi_{10}Fe_3$	1,7281	24,9	21,2	0,03657
$MgNi_{10}Cu_3$	1,3045	31	29,1	0,03802
$MgNi_{10}Cr_3$	1,4661	54,5	34,5	0,05063
$MgNi_{10}Co_3$	1,751	40,9	23,8	0,04174
$MgNi_{10}V_3$	2,0644	44,8	34,5	0,07113
$MgNi_{10}Pd_3$	1,5579	28,4	20,6	0,03216
$(AZ91)_{90}Ni_{10}$	1,9781	61,2	32,8	0,06485
$MgNi_{13}$	1,3385	30,7	25,0	0,03353
$MgNi_{17}Pd_3V_3$	1,911	32,2	32,1	0,06140



3.16. ábra: A készített magnézium alapú gyorshűtött ötvözetek keresztmetszeti geometriája. A minták föntről lefelé sorra: $Mg(LaNi_5)_{15}$, $MgNi_{10}MM_3$, $MgNi_{10}Fe_3$, $MgNi_{10}Cu_3$, $MgNi_{10}Cr_3$, $MgNi_{10}Co_3$, $MgNi_{10}V_3$, $MgNi_{10}Pd_3$, $MgNi_{17}Pd_3V_3$, $(Mg_{91}Al_9)Ni_{10}$, $MgNi_{13}$, Mg. [s6]

Sűrűségmérés

Az eredményeket a 3.4. fejezetben ismertetett módon, geometria- és tömegmérés alapján számítottam. A kapott sűrűségértékeket a 3.19. ábra mutatja. A diagramon feltüntettem a minták ún. „elméleti sűrűségét” is, amelyet az egyes komponensek sűrűségeiből, az adott komponens mennyiségével súlyozva számoltam. (Alapul vettem 1 mól ötvözetet, kiszámoltam az abban levő komponensek – Mg, Ni stb. – mennyiségét, térfogatát, tömegét; a tejes tömeg és az összes térfogat hányadosaként pedig megkaptam az *elméleti sűrűség*et.)



3.17. ábra: A készített magnézium alapú gyorshűtött szalagok mért sűrűsége (Elméleti sűrűség: komponensek sűrűségeinek súlyozott átlaga) [s8]

Az eredmények szerint a legtöbb minta sűrűsége valamivel kisebb, mint az *elméleti érték* – ez összhangban van a metastabil ötvözetek szerkezetét leíró szabad-térfogat elmélettel (lásd [75]), nanokristályos minták esetében pedig a lazább atomi szerkezetű kristályhatárok nagy arányával magyarázható. Csak a Pd és La tartalmú minták sűrűsége nagyobb számottevően (legalább 5%-kal) az *elméleti értéknél*. Az eredményhez fontos megjegyezni, hogy csak ez a két ötvöző alkot a magnéziummal nagy Mg-tartalmú vegyületfázist (Mg_6Pd ill. $Mg_{12}La$ [73]). A jelenség a következőképpen értelmezhető:

Egy egyensúlyi ötvözet sűrűsége nagyobb, ha a komponensek vegyületfázist alkotnak, mint ha külön-külön vannak jelen. Az adott esetben azonban az érintett minták üvegállapotúak, kristályos (vegyület)fázis bennük nem kimutatható. Az eredmény így igazolja, hogy **az amorf szerkezet** valamilyen módon **tartalmazza az egyensúlyi fázisok elemi celláit**, amelyek kisebb atomi távolságokat tesznek lehetővé – vagyis igazolja a Harris-Curtin-Tenhover modell gyakorlati megvalósulását a DRPHS modellel szemben (lásd 2.1.2. fejezet). Az, hogy a különböző atomok nem állandó átmérővel rendelkező, merev gömbökként viselkednek, egyben ellent mond a Vegard-szabálynak [117], melyet az irodalomban – egyszerűsége és szemléletessége miatt – gyakran használnak metastabil rendszerek atomszerkezetének modellezésére.

Az eredmények értékelésekor meg kell említeni a sűrűségmérés korlátozott pontosságát – a 3.4. fejezetben ismertetett pontatlanságok alapján a mérés hibáját maximum 2%-ban határoztam

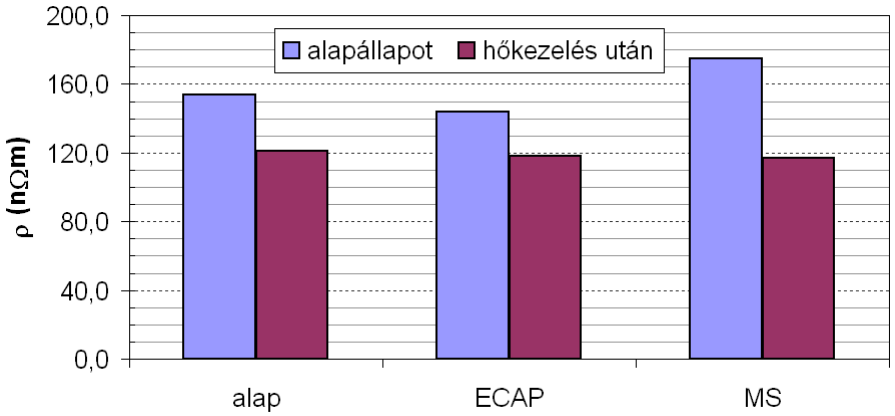
meg. Az eredményként kimutatott sűrűségkülönbségek több mint 5%-osak, vagyis a mérési bizonytalanságnál egyértelműen nagyobbak. A mérés korlátozott pontossága miatt a sűrűségkülönbségek kvantitatív értékelése nem lenne megalapozott, a megfogalmazott következtetések azonban kvalitatív jellegűek, melyek az ismertetett eredmények alapján – a mérés pontosságát és a mért értékeket figyelembe véve – megfelelő mértékben alátámasztottak.

Fajlagos ellenállás mérése

Mivel hidrogénezés során in-situ ellenállásmérést végeztem, fontos volt ismerni a minták eredeti ellenállását, illetve az ellenállás „stabilitását", mely egyértelműen a mikroszerkezet stabilitásával hozható összefüggésbe. Ez utóbbiról bővebben a 5.1.2. fejezetben írok.

A szórócentrum-modell alapján (lásd 2.3.5. fejezet és [71]) könnyen belátható, hogy minél rendezetlenebb egy fém mikroszerkezete, annál nagyobb lesz a fajlagos ellenállása. A 3.18. ábra egy korábbi mérési eredményemet mutatja, melyen egyértelműen látszik a mikroszerkezet hatása a fajlagos ellenállásra: az alap (hidegen húzott) AZ91 minta ellenállása valamelyest csökken ECAP képlékenyalakítás hatására (melynek eredményeként az anyag szemcséi extrém módon elnyúlnak, így kevesebb szemcsehatáron lép át a hosszanti irányban folyó áram – bővebben lásd [35]). Ugyanezen minta gyorshűtött változata pedig nagyobb fajlagos ellenállással rendelkezik – köszönhetően a nanokristályos mikroszerkezetnek (a minta nem lett amorf). 200°C-on, 18 óra hosszú hőkezelés után – a szemcseszerkezet durvulásával – valamennyi minta ellenállása közel azonos értékre csökken.

Szélsőséges esetben egy amorf minta esetében a hosszú távú térbeli rendezettség hiánya az ellenállás értékét akár több tízszeresére is növelheti. Erről számol be a [43] irodalom, amelyben a $Mg_{90}Pd_{10}$ amorf minta ellenállására 800 nΩm értéket mértek, szemben a kristályos magnézium 43,9 nΩm-es értékével [34]. (Meg kell jegyezni, hogy a szórócentrum-elmélet szerint pusztán ötvözés hatására is növekszik a fémek ellenállása, azonban ennek mértéke jóval elmarad a mikroszerkezet ellenállás-befolyásoló hatásától.)



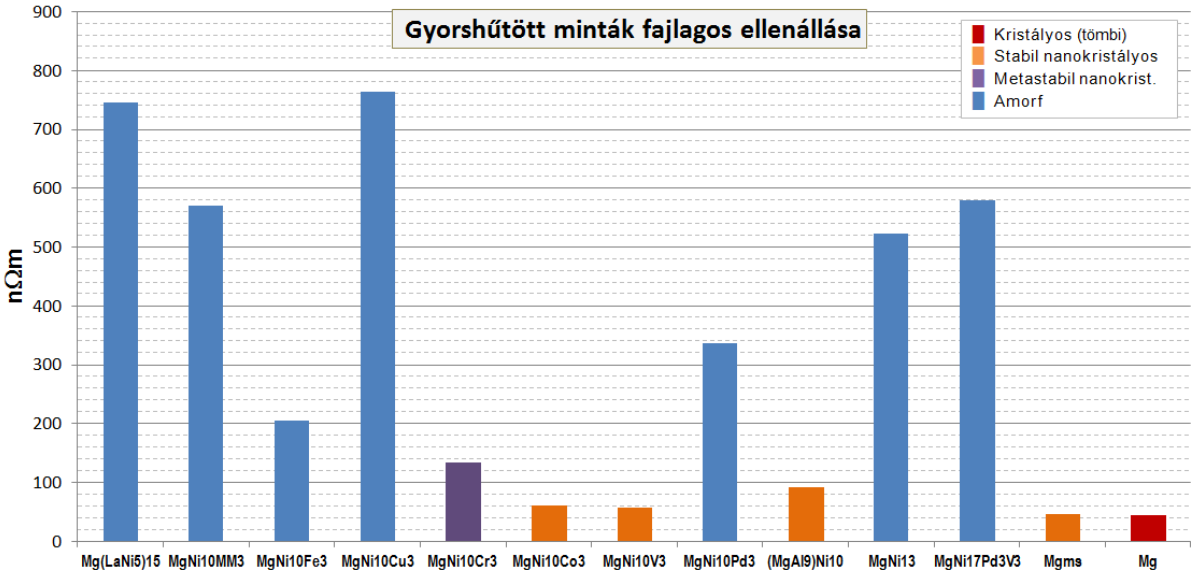
3.18. ábra: Különböző módon készített AZ91 miták ellenállása alapállapotban és 18h 200°C hőkezelés után (alap: hidegen húzott, ECAP: Equal Channel Angular Pressing – könyöksajtolt, MS: Melt spun - gyorshűtött)

A készített Mg-alapú minták fajlagos ellenállását négy pontos ellenállásméréssel határoztam meg: a mintákon állandó (I = 50,5 mA) áramot átfolyatva mértem a feszültségesést (U) a két

feszültségmérési pont között (távolságuk: $\ell = 81$ mm). A minták keresztmetszetének (A) ismeretében a fajlagos ellenállás számítható:

$$\rho = \frac{U \cdot A}{I \cdot \ell} . \tag{19}$$

Az így kapott ellenállásértékeket a 3.19. ábra mutatja. Az elméleti megfontolásoknak megfelelően a nanokristályos minták ellenállása valamivel nagyobb volt a kristályos magnézium ellenállásánál, míg a mikroszerkezeti rendezetlenség növekedésével az ellenállás is drasztikusan növekszik: az amorf állapotú minták ellenállása a kristályos magnéziuménak 5-18-szorosa. Érdekes megfigyelni, hogy a réz tartalmú minta ellenállására kaptam a legnagyobb értéket – jóllehet, a tiszta réz ellenállása a legkisebb valamennyi ötvöző közül. Ezzel szemben a réznél közel 12-szer nagyobb ellenállású vanádium csekély ellenállás-növekedést okozott. Ebből is egyértelműen látszik, hogy a nanokristályos és amorf anyagok mikroszerkezete sokkal jobban befolyásolja az elektromos ellenállás értékét, mint az elemi összetétele.



3.19. ábra: A készített magnézium alapú gyorshűtött szalagok mért fajlagos ellenállása [s6]

Összetétel meghatározás

Az alapállapotú, illetve maratott minták EDAX mérési eredménye szerint azok összetétele mérési hibán belül megfelel a tervezettnek.

Egyes minták esetében a magnézium-tartalom néhány atomszázalékkal kisebb volt az elméleti értéknél, ami az alacsony gőznyomás miatti párolgási veszteségből ered.

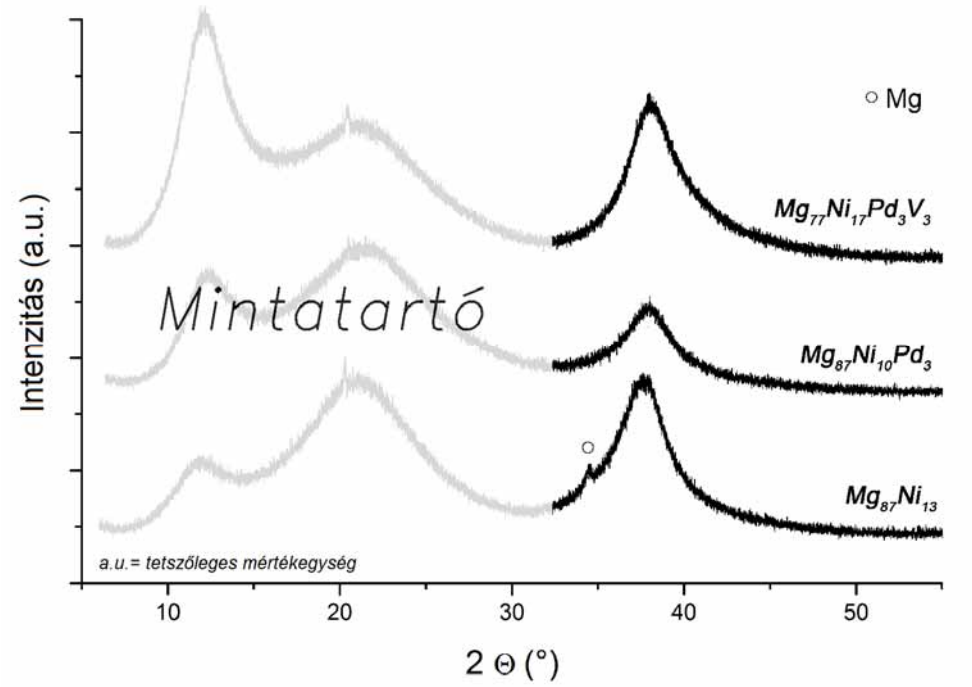
A vanádium magnéziumban nem oldódik, emiatt a $MgNi_{17}Pd_3V_3$ mintánál helyenként szálak/csomók formájában kivált a felületen. (Ennek a hatásnak a csökkentése érdekében készítettem Ni-V előötvözetet.)

A minták felületén ezen kívül kis mennyiségben szerves eredetű, illetve a maratásból származó szennyezők (Na, C ill. F, Cl) voltak kimutathatók.

Röntgen-diffrakciós vizsgálat

Több ötvözeten végeztem röntgenvizsgálatot alapállapotban valamint maratás után. Ennek eredménye jó egyezést mutat az ellenállásmérés alapján várt eredményekkel: az alapállapotban nagyobb fajlagos ellenállású minták (MgNi, MgNiPd, MgNiPdV) amorfak (MgNi esetében 1%-nál kevesebb, 10-20nm jellemző krisztallitméretű nanokristályos fázissal – lásd 3.20. ábra); míg a kisebb ellenállással rendelkező szalagok (MgNiV, MgNiCr) jellemzően nanokristályosak (lásd 3.21. ábra).

A nagyszámú minta miatt sajnos egyes szalagokon nem tudtam röntgenvizsgálatot végezni, ezek mikroszerkezetére az ellenállásukból, illetve annak hőfoktényezőjéből következtettem (lásd 5.1. és 3.19. ábra*).*



3.20. ábra: Alapállapotú, amorf minták XRD eredményei [s8]

A röntgenvizsgálat alapján megállapítható tehát, hogy 3 atom% Pd növeli a Mg-Ni rendszer üvegképző hajlamát. Kijelenthető továbbá, hogy a V csökkenti ugyanezen ötvözet üvegképző hajlamát, azonban a Ni tartalom növelésével illetve Pd hozzáadásával ismét üvegképző ötvözetet kapunk ($Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$).

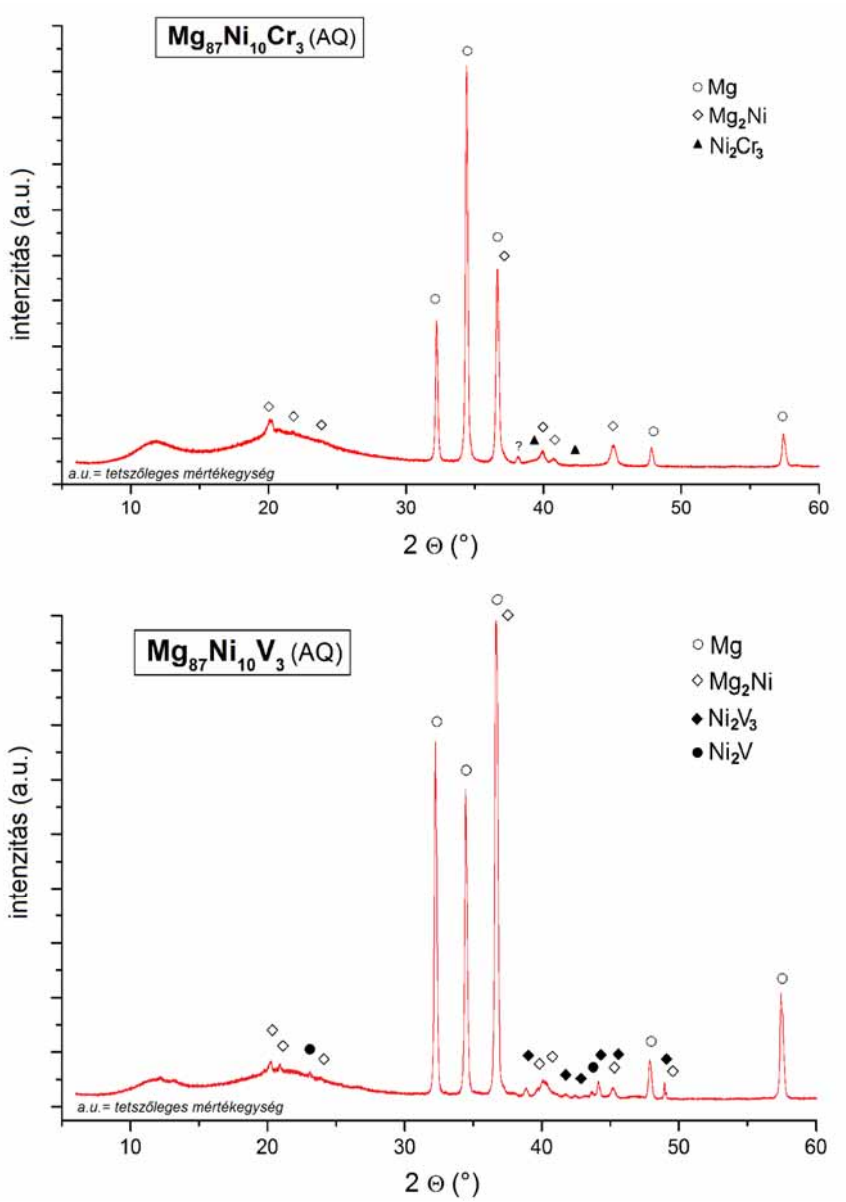
A $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ minta esetében további vizsgálatokat végeztem alapállapotban az eredményeket esetlegesen befolyásoló hatások kiszűrésére:

- Összehasonlítottam a gyorshűtött minta két oldalát: A röntgenmérések szerint mind a hűtőhenger felőli (matt), mind a szabad (fényes) oldal amorf szerkezetű, a két oldal eltérő hűlési viszonyainak nincs röntgen-diffrakciós méréssel kimutatható hatása a mikroszerkezetre.

- Végeztem mérést maratás előtt és után a maratás esetleges hatásának kimutatására. A maratás kimutatható szerkezeti változást nem okozott.

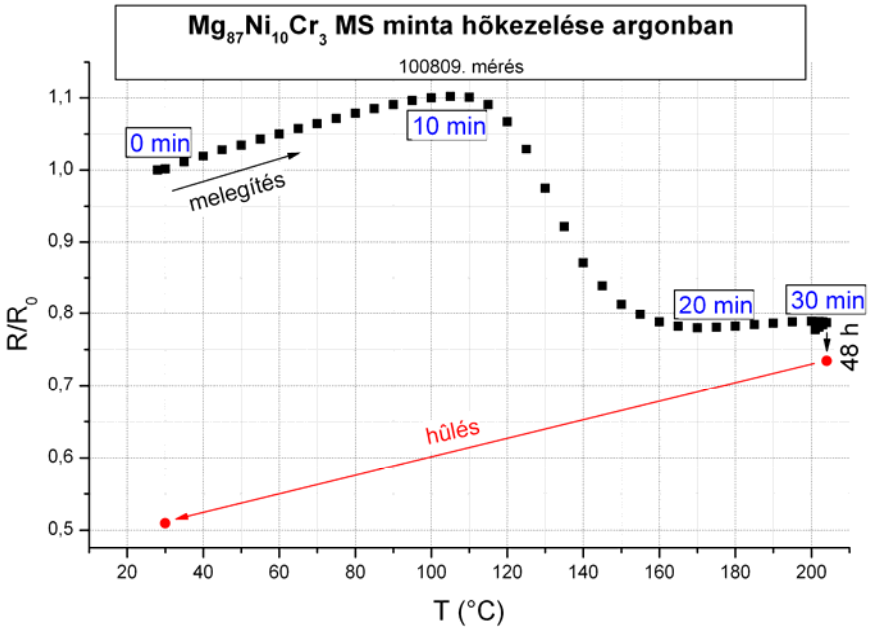
A kristályos minták közül a termikusan metastabil $Mg_{87}Ni_{10}Cr_3$ illetve a 300°C-ig stabil $Mg_{87}Ni_{10}V_3$ gyorshűtött ötvözetek mikroszerkezetét vizsgáltam. Az eredmények alapján az alábbi következtetések vonhatók le: mindkét szalag esetében a Mg a fő kristályos fázis, azonban a Cr tartalmú mintában ezen kívül jelentős az amorf hányad (kb. 30%). A másik ötvözet körülbelül 5% amorf részt tartalmaz. Mindkét mintában jelentős mennyiségű (körülbelül 10%) Mg_2Ni, valamint 2-3% egyéb kristályos fázis van. A kristályos fázisok jellemző mérete 40 nm körüli.

További fontos információt kapunk a Mg egyes csúcsainak intenzitás-arányából: homogén, izotróp, kristályos Mg esetén 36.619°-nál mérhető az (1 0 1) irányhoz tartozó, legnagyobb intenzitású (100) csúcs, 34.398°-nál a második, míg 32.193°-nál a harmadik legnagyobb csúcs (rendre (0 0 2) iránynak megfelelően 36-os intenzitással, valamint (1 0 0) irányban 25-ös intenzitással). A Cr tartalmú mintánál ezzel szemben a (0 0 2) irányból érkezett a legnagyobb intenzitású reflexió, ami a mikroszerkezet erős textúrájára (irányítottságára) utal. A másik ötvözet esetében ez a jelenség gyengébb.



3.21. ábra: Alapállapotú, nanokristályos minták XRD eredményei

Összefoglalva tehát a gyakorlatilag stabil $Mg_{87}Ni_{10}V_3$ (lásd 5.1. (b) ábra) illetve a metastabil $Mg_{87}Ni_{10}Cr_3$ ötvözetek között röntgenvizsgálattal alapvetően két különbség mutatható ki: utóbbi mintában jelentősen nagyobb az amorf hányad, valamint erősen anizotróp a mikroszerkezete. Ezen tulajdonságok eredménye a Cr tartalmú minta részben kristályos, részben metastabil jelleget mutató hőkezelési diagramja (3.22. ábra).



3.22. ábra: MgNiCr ellenállás-változása hőkezelés során

Az ötvözetek további termikus vizsgálati eredményeit az 5.1.2. fejezetben ismertetem.

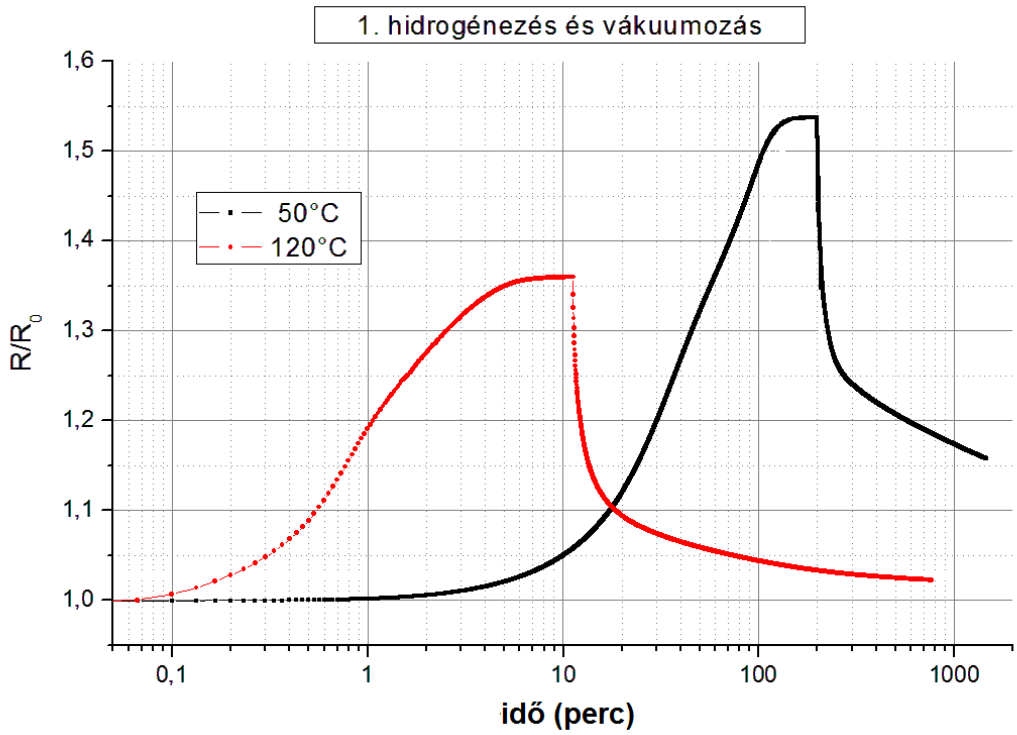
Hidrogénabszorpció Zr-alapú ötvözetekben

Kutatómunkám első felében Ni-Zr-alapú gyorshűtött ötvözetek hidrogénelnyelési jellemzőit vizsgáltam. Ezek az ötvözetek ismertek jó hidrogén abszorpciós-deszorpciós tulajdonságaikról. Ezen felül nagy üvegképzési hajlamuk miatt magas hőmérsékletig (kb. 400°C-ig) stabilak, kristályosodási hőmérsékletük e fölött van, így a mérések során nem szenvedtek szerkezeti átalakulást, ellenállásméréssel jól nyomon követhető hidrogénelnyelésük és -deszorpciójuk. Bár alacsony tömegre vetített hidrogéntartalmuk (< 1 tömeg%) miatt gyakorlati alkalmazásuk nem jelentős, modellanyagként kiválóan lehet vizsgálni rajtuk a hidrogénelnyelés hatására lejátszódó felületi és térfogati folyamatokat, az egyes ötvözők hatását.

Vizsgáltam továbbá Fe-Zr gyorshűtött szalagok hidrogén abszorpciós tulajdonságait. Ezen ötvözet érdekessége, hogy a Fe nem képez stabil hidridet, kis mennyiségű Zr-nal ötvözve azonban jelentős mennyiségű hidrogént nyelt el meglehetősen jó kinetikával, reverzibilitása azonban igen korlátos.

4.1 A Ni-Zr hidrogén abszorbens rendszer

A Zr erős hidridképző, a ZrH_2 kötési energiája -163 KJ/mol, ami a MgH_2 kötési energiájának több mint kétszerese. Emiatt – bár sok hidrogént képes gyorsan megkötni, a megfelelő reverzibilitás érdekében jelentős mennyiségű nikkellel (a kötési energiát csökkentő, hidrogént exoterm módon oldó fémmel) kell ötvözni (lásd 3.12. ábra). Abszorpciós és deszorpciós kinetikájuk így már szobahőmérsékleten is jó, 100°C fölötti hőmérsékleten pedig kiváló, az elnyelt hidrogéntartalom nagy része reverzibilisen visszanyerhető.



4.1. ábra: $Ni_{67}Zr_{33}$ amorf minta feltöltési és kiürítési kinetikája különböző hőmérsékleteken

4.2 Felületi jelenségek

A vizsgált minták évekig szabad levegőn álltak, így felületüket zárt oxidréteg borította. Ezt méréseim is alátámasztották: a felület-előkészítés nélkül vizsgált minták gyakorlatilag nem vettek fel hidrogént napokon keresztül. Látható tehát, hogy az irodalomban gyakran előforduló **felület-aktiválásnak fontos szerepe van** még a jó abszorpciós tulajdonságokat mutató anyagoknál is.

A felület-előkészítés történhet mechanikusan (csiszolással) vagy maratással – saját méréseim és korábbi irodalmi tapasztalatok [1] is alátámasztották, hogy Zr-alapú gyorshűtött minták esetében 3-5%-os HF-vizes oldatban történő maratás megfelelő felület-előkészítést biztosít. Ennek hatását [1] irodalom így magyarázza: a maratás eltávolítja a felületről az oxidot, valamint cirkóniumot. Így a felület oxidmentes lesz, és feldúsul a többi ötvözőben (Ni, Pd, Pt, Cu stb. különböző mintáknál). Ezen túl a szelektív maratás jelentősen megnöveli a fajlagos felületet is. Eredményképp oxidmentes, nagyobb és aktívabb felület biztosítja a hidrogén-transzportot az anyag belsejébe.

A felületi jelenségek vizsgálatakor nem szabad megfeledkezni az ötvözők katalitikus hatásáról: Az irodalom több helyen említi, hogy a Ni, Cr, Pd, Pt katalizálja a hidrogén molekulák disszociációját a felületen, így gyorsabb abszorpciót biztosítanak.

4.3 Térfogati jelenségek

4.3.1 Mikroszerkezeti átalakulások, kristályosodás

Térfogati aktiválás

Az irodalomban [1], valamint doktori kutatásban [71] is említik az ún. térfogati aktiválás jelenségét. Ennek lényege, hogy a metastabil mikroszerkezetű (amorf) minták az első hidrogén-telítés során olyan szerkezeti átrendeződésen mennek keresztül, amely a további hidrogén-diffúziót elősegíti. Ennek a jelenségnek a vizsgálatával csak érintőlegesen foglalkoztam, a témakör bővebb kifejtése az említett doktori értekezésben olvasható.

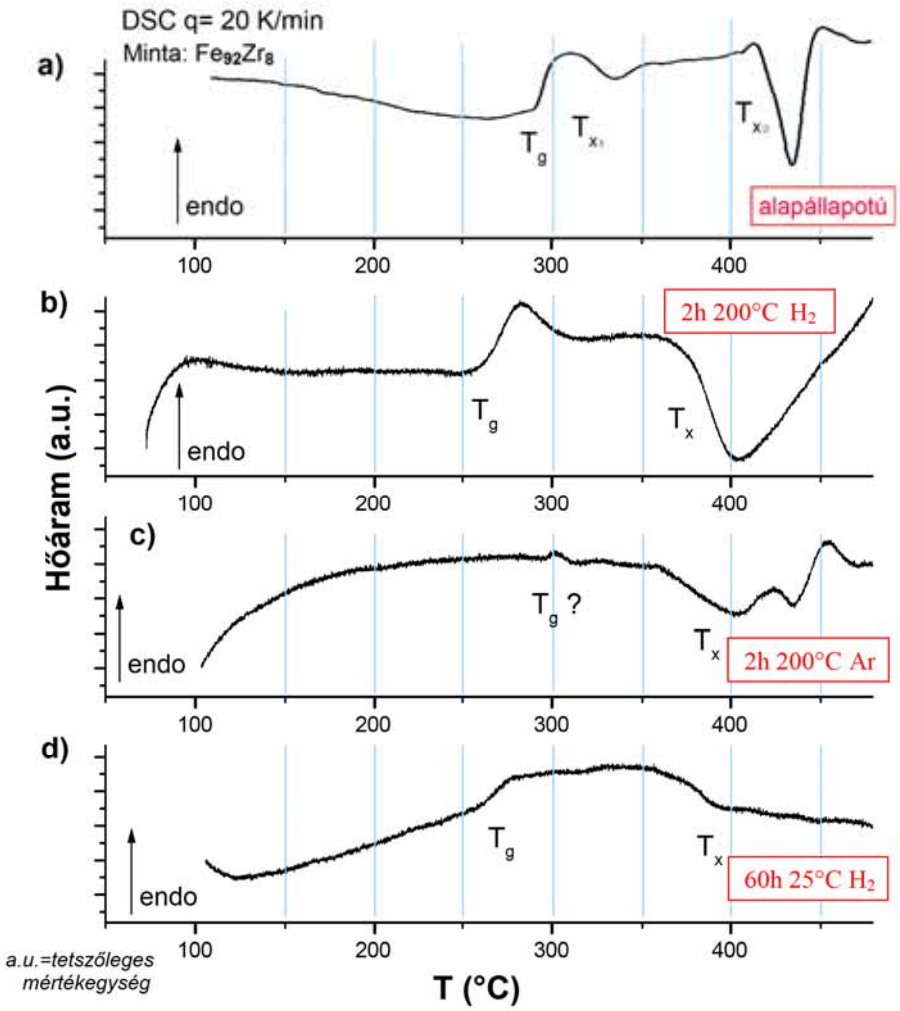
Kristályosodás

Az általam vizsgált Zr-alapú üvegfém minták amorf szerkezetűek. Szobahőmérsékleten stabilak, egy kritikus hőmérséklet (üveg-átalakulási hőmérséklet, T_g) fölött azonban elkezdenek kristályosodni. Ez a hőmérséklet NiZr mintáknál 500°C körüli, FeZr mintáknál 290°C a DSC és XRD mérések szerint (20°C/min felfűtési sebesség mellett). Az általam használt vizsgálati hőmérsékletek ez alatt voltak. A kevésbé stabil, FeZr mintáknál mégis szerkezeti relaxációt, a kristályosodás megindulását tapasztaltam.

A 4.2. ábra különböző előéletű minták DSC mérési eredményeit mutatja. Az (a) diagramon látszik, hogy az alapállapotú minta 290°C-on destabilizálódik (T_g), a kristályosodás 300-430°C (T_{x1}-T_{x2}) között zajlik. A hidrogénben 200°C-on kezelt minta (b) esetében a destabilizáció kb. 30°C-kal alacsonyabb hőmérsékleten megy végbe, ami arra utal, hogy a kristályosodást megelőző folyamatok (klaszter- és csíraképződés) már megindultak ebben a mintában, a csíranövekedéshez már kisebb aktivációs energia szükséges. Hasonló következtetésre juthatunk a

szobahőmérsékleten hidrogénben kezelt minta (d) diagramja alapján. Bár az argonban hőkezelt minta (c) esetében is megváltozott a DSC diagram a kezeletlen mintáéhoz képest, ott a kristályosodás jellemző hőmérsékletei nem tolódtak el, csupán a csúcsok intenzitása csökkent. Ez arra utal, hogy ez a minta már részben kristályosodott a hőkezelés hatására, azonban csíraképződés is zajlott még a DSC mérés során.

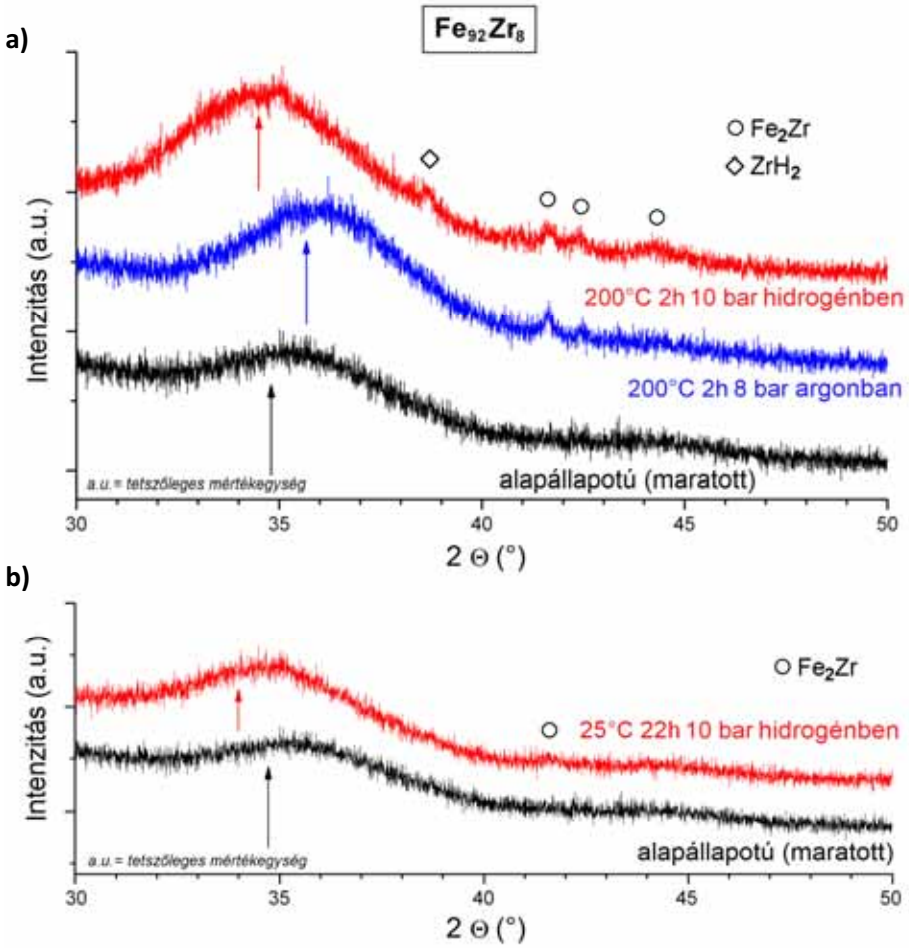
A mérés további érdekes eredménye a hidrogénezett minták kristályosodási (exoterm) csúcsának szétnyílása, ami jelentősen nagyobb hőfelszabadulásra utal. Ez a hidrid fázis képződésére vezethető vissza: a kristályosodási hőmérséklet alatt hidrogénezett mintákban nagy mennyiségű hidrogén van jelen oldott állapotban. Kristályosodás során ez a hidrogénmennyiség az alapanyaggal stabil hidridet képez, ami hőfelszabadulással jár.



4.2. ábra: DSC kalorimetriás mérési eredmények, fentről lefelé: alapállapotú minta (a), 200°C-on hidrogénben (b) és argonban (c) kezelt minta, valamint 25°C-on hidrogénben kezelt minta (d) [s7]

A DSC mérések eredményeit megerősítik a röntgen-diffrakciós (XRD) mérések (4.3. ábra): az alapállapotú (csak maratott) minta tipikus amorf jelleget mutat: egy széles csúccsal rendelkezik, ennek közepe 34,8°-nál van. Az argonban 200°C-on hőkezelt mintánál kristályos csúcsok jelennek meg. A kristályos fázis Fe_2Zr, mennyisége 0,5% körüli, az átlagos kristályméret 40-50 nm. Azonos hőmérsékleten, de hidrogénben hőkezelt minta esetében a kristályosodás nagyobb mértékű, 2%

körüli, azonban a szélesebb csúcsok kisebb (kb. 10 nm-es) krisztallitméretre utalnak. A szobahőmérsékleten hidrogénben kezelt minta (b) esetében is széles kristályos csúcs jelenik meg, azonban itt a kristályos fázis mennyisége 0,3%-nál kevesebb, a krisztallitok 10 nm-nél kisebbek. A 200°C-on hidrogénezett mintánál megjelenik kis mennyiségű hidrid fázis (ZrH_2) is. Ezek alapján elmondható, hogy az elnyelt hidrogén elősegíti a kristályosodást akár szobahőmérsékleten, akár 200°C-on. Az utóbbi hőmérsékleten hidrogénezett mintákban jelen levő több, kisebb krisztallit intenzívebb csíraképződésre utal.



4.3. ábra: FeZr minták röntgen-diffrakciós képei: 200°C-on hidrogénben és argonban kezelt, valamint csak előkészített minták (a), szobahőmérsékleten hidrogénben kezelt, valamint csak előkészített minták (b) [s7]

Az XRD mérések további érdekessége a széles amorf domb helyzetének eltolódása különböző minták esetében. Ennek jobbra (nagyobb szögek felé) tolódása az átlagos atomi távolságok csökkenésére, balra (kisebb szögek felé) tolódása pedig az atomi távolságok növekedésére utal. Megfigyelhető, hogy az alapállapotú mintához képest az argonban hőkezelt minta amorf dombja jobbra tolódik, tehát a szerkezeti relaxáció eredményeképp zömül, kompaktálódik. Ez az eredmény egyezésben van korábbi irodalmi tapasztalatokkal, melyek szerint relaxáció során az amorf minták sűrűsége nő, a befagyott szabad térfogatok csökkennek. Ugyanakkor a hidrogénben (akár szobahőmérsékleten, akár magasabb hőmérsékleten) kezelt minták amorf dombja balra tolódik. Ezek a minták tehát atomi szinten expandálódnak a rövidtávú atomi környezetekbe beépült hidrogén atomok hatására. Ez az eredmény alátámasztja a saját tapasztalatomat és

irodalmi eredményeket, miszerint az oldott hidrogén hatására az amorf minták – mind atomi távolságokban, mind makroszkopikus szinten – tágulnak.

Összességében tehát elmondhatjuk, hogy **az amorf $Fe_{92}Zr_8$ ötvözetben oldott hidrogén elősegíti a csíraképződést, ezáltal a kristályosodást akár már szobahőmérsékleten is**. A további kristályosodás ezáltal homogénebben, kisebb aktivációs energiával, alacsonyabb hőmérsékleten végbemegy.

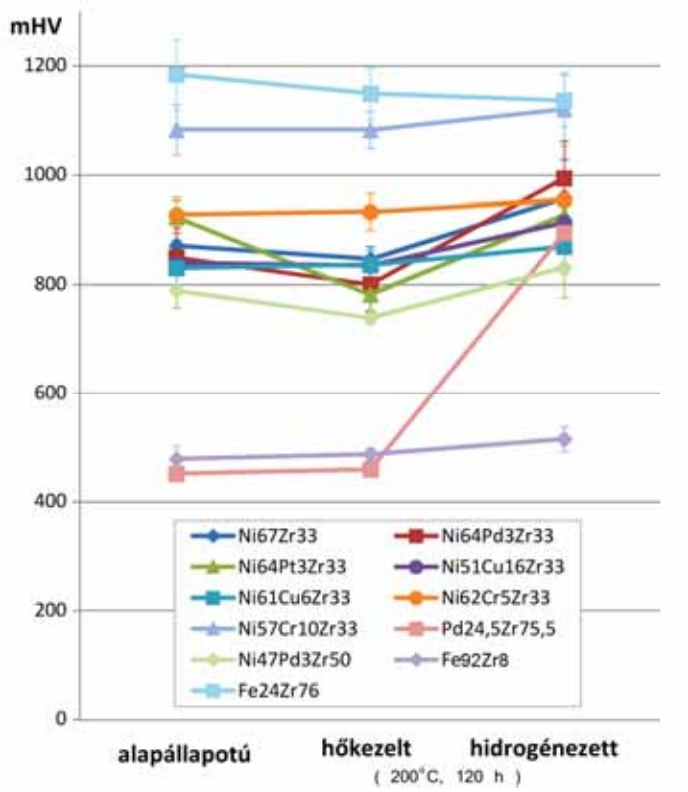
Mikrokeménység

A minták elnyelt hidrogén hatására bekövetkező ridegedésének vizsgálatára mikrokeménység-mérést végeztem alapállapotú, hőkezelt és hidrogénezett szalagokon a 3.4. fejezetben ismertetett módon. Az irodalom nem nyújt egyértelmű iránymutatást ebben a kérdésben: általánosan elfogadott, hogy fém-átmenetifém amorf rendszerek mikrokeménysége relaxáció során – a kovalens jelleg erősödésével - nő. Doktori kutatómunka során [79] ugyanakkor kimutatták, hogy Fe-Si-B rendszereknél a mikrokeménység a hőkezelési idő függvényében fluktuációt mutat. A jelenségre magyarázat lehet a relaxáció összetett folyamata: a belső feszültségek csökkenése a keménység csökkenését, az atomi távolságok csökkenése és a kovalens jelleg erősödése viszont annak növekedését segíti elő. Hidrogénezés során a helyzet megfordul: az atomi környezetekbe beépülő hidrogén az atomi távolságok növekedése mellett jelentős szerkezeti feszültségeket kelt. A mikrokeménység változásának iránya és mértéke tehát erősen függ többek között az anyag összetételétől, termikus előéletétől, mikroszerkezetétől.

A 4.4. ábrán látható eredmény 10-10 mérés átlagát és a mérések maximális eltérését mutatja az egyes szalagok esetében:

A hőkezelés utáni mikrokeménység hét minta esetében csökkent, a Cr tartalmú, valamint a $Pd_{24.5}Zr_{75.5}$ és a $Fe_{92}Zr_8$ szalagnál állandó maradt, illetve hibahatáron belül növekedett. Az eredmény alátámasztja, hogy a termikus relaxáció hatása a mikrokeménységre nem egységes, akár néhány atom% ötvöző is jelentősen módosíthatja.

A 200°C-on történt hidrogénelnyelés hatása egységesebb: a $Fe_{24}Zr_{76}$ minta kivételével valamennyi ötvözetnél keménységnövekedést okoz az elnyelt hidrogén mind az alapállapothoz, mind a hőkezelt állapothoz képest. Ez alátámasztja, hogy a fent említett hatások közül az atomi távolságok, ezáltal a belső feszültségek növekedése dominál hidrogént abszorbeált mintáknál. Ugyanennek a hatásnak a következménye a minták hidrogéntelítés után tapasztalható ridegedése, törékenysége is.



4.4. ábra: Zr-alapú minták mikrokeménysége alapállapotban, hőkezelés és hidrogénezés után [s1]

4.3.2 Ötvözők szerepe az abszorpcióra, deszorpcióra

Az ötvözők egyik fontos szerepe – a felületi katalitikus hatásuk mellett – a hidrid kötés fellazítása, ezáltal a hidrogén felszabadulásának katalizálása, diffúziójának elősegítése. Ennek többféle mechanizmusa lehetséges, melyeknek az irodalomban nem találtam összeszedett rendszerezését, de néhány példán keresztül ismertetem a leggyakrabban leírtakat:

- Az ötvözet hidridjének kisebb a kötési energiája, mint az alapfémé (pl. Mg esetében a MgH_2 kötési energiája -78 KJ/mól, míg a Mg_2NiH_4 hidridé -67 KJ/mól [65]).

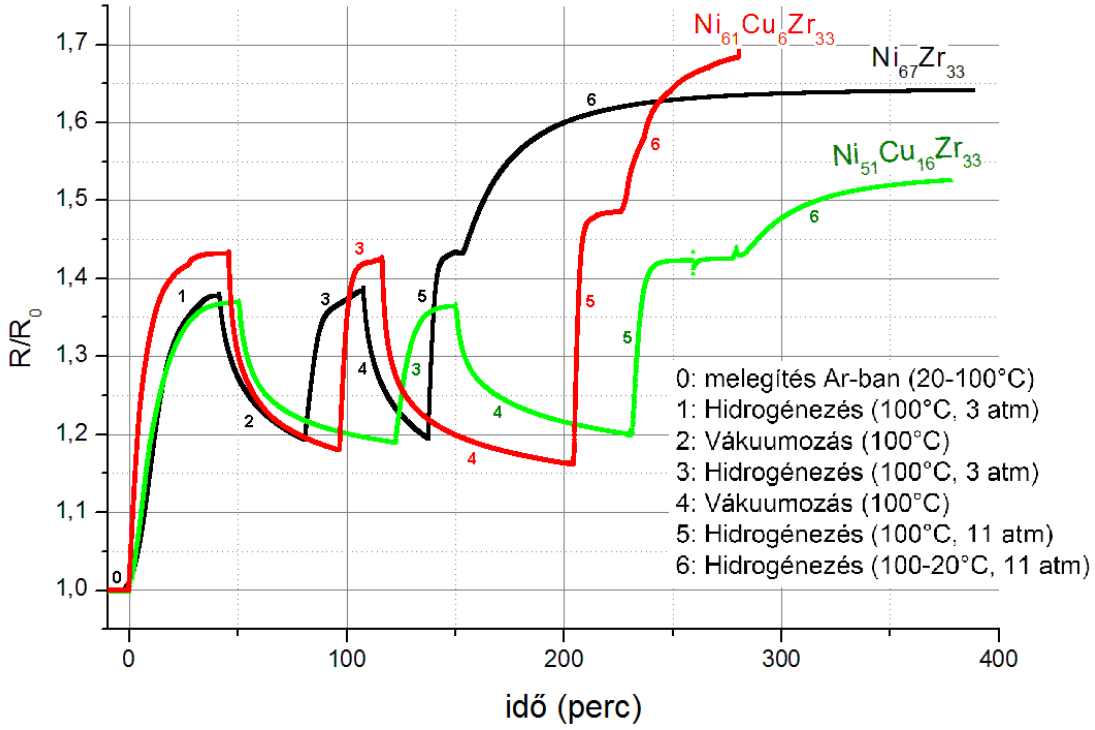
- A hidrogén olyan ötvözet kialakításában is részt vehet, ami önmagában nem létezik: Mg_3MnH_7, Mg_3CrH_x, Mg_6VH_x [63]. Ezen ötvözetekben a hidrogén sokkal gyengébben kötött, mint egy stabil hidridben.

- Bizonyos esetekben az ötvöző a hidrogén helyére tud lépni – az alapfémmel vegyületet alkotva, így a hidrogént könnyen „kilöki” a helyéről (pl. $MgPd + 5MgH_2 \leftrightarrow Mg_6Pd + 5H_2$ [11]).

- Egyes ötvözők (pl. V, Nd) többféle változatban képesek megkötni a hidrogént ($VH – VH_2$ [25]; Nd_2H_5 – NdH_3 [65]) így a különböző kötési módok különböző energiaszintjei – mintegy lépcsőként – segítenek a nagy potenciálgát leküzdésében. A hidrogén atomok kötésről-kötésre vándorolva jutnak egyre magasabb energiaszintre – ezt a folyamatot az irodalom spill-over néven említi [18].

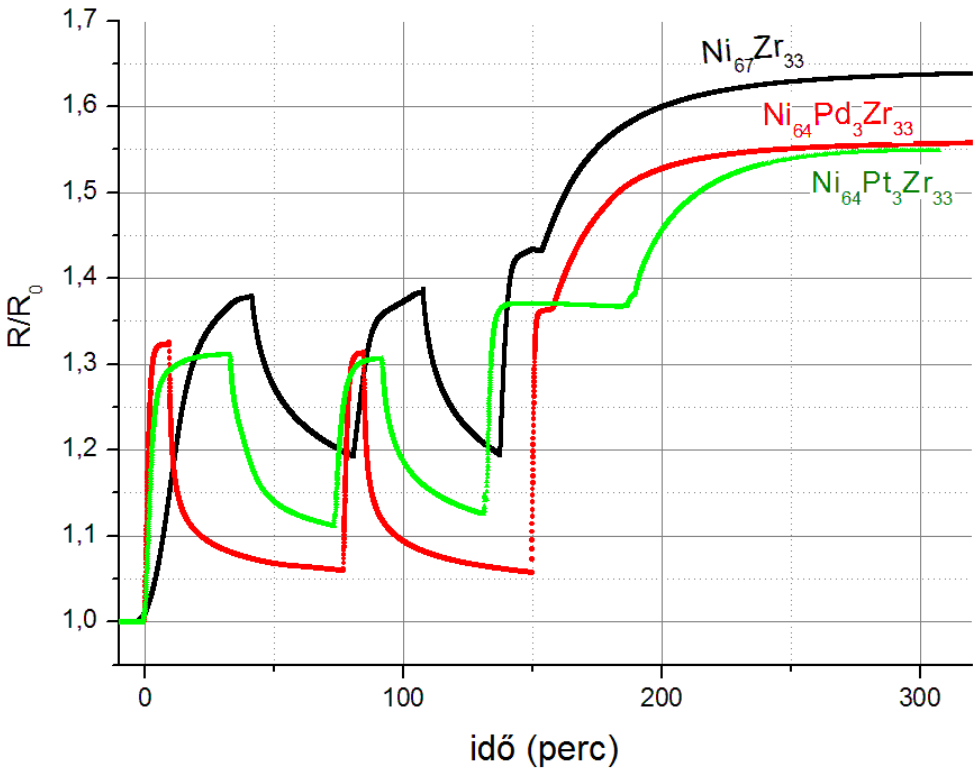
- A hidrogént nagy mennyiségben oldani képes ötvözők (Pd, V) segítenek a kötésből felszabadult hidrogén „gyors elszállításáról”.

Az ötvözők katalitikus hatása ugyanakkor nem arányos azok mennyiségével: több ötvöző hozzáadása esetén van, hogy nem javulnak tovább, sőt romlanak az ötvözet abszorpciós-deszorpciós jellemzői – mint azt a 4.5. ábra mutatja Cu esetében. A nagy mennyiségű ötvöző ezen túl a maximális elérhető hidrogéntartalmat is csökkenti.



4.5. ábra: Cu tartalom hatása Ni-Zr amorf minta hidrogén abszorpciós-deszorpciós tulajdonságaira [s2]

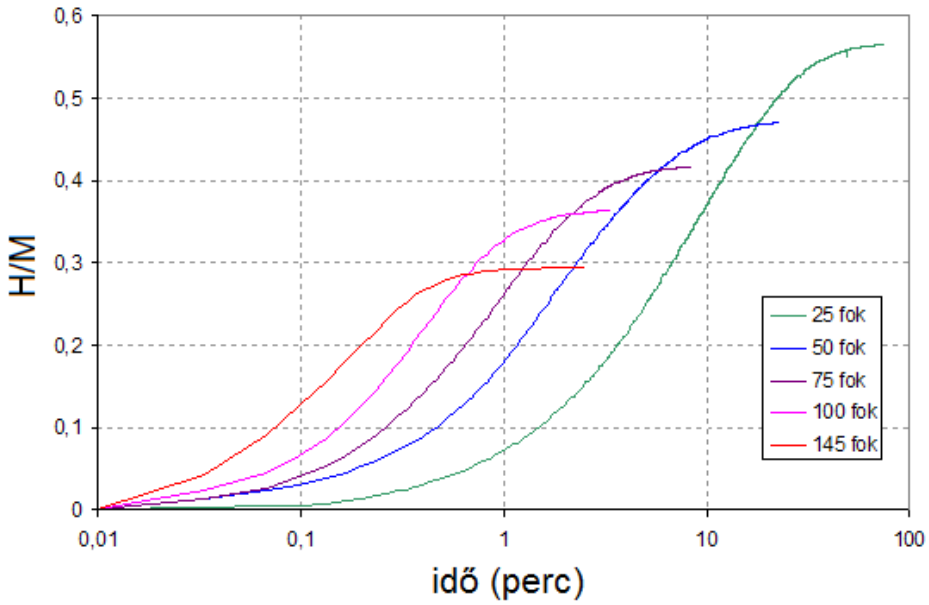
Az általam Ni-Zr-alapú üvegfém ötvözetek esetén vizsgált ötvözőkkel kapott eredmények részben egyeztek az irodalmi tapasztalatokkal: 3-5 atom% nikkel helyettesítése Cu, Pd, Pt, Cr-mal a töltési-kiürítési kinetika, esetenként a reverzibilitás jelentős javulását eredményezte. Az ötvözők hatásának mértéke ugyanakkor új információkkal szolgált: az irodalomban gyakran alkalmazott Cu hatása volt a leggyengébb a 4 vizsgált ötvöző közül, jobb tulajdonságokkal rendelkezett a minta Cr ötvöző alkalmazása esetén. Az abszorbens anyagok esetében ritkán alkalmazott Pt már 3 atom% mennyiségben ötvözve is előnyösebb abszorpciós tulajdonságokat eredményezett, míg ugyanennyi Pd ötvöző esetén kaptam a leggyorsabb abszorpciót-deszorpciót, valamint a legnagyobb mértékű reverzibilitást.



4.6. ábra: Pd és Pt ötvözés hatása az abszorpciós-deszorpciós kinetikára.
(Az egyes szakaszok jellemzői megegyeznek a 4.5. ábra megfelelő szakaszaival.) [s2]

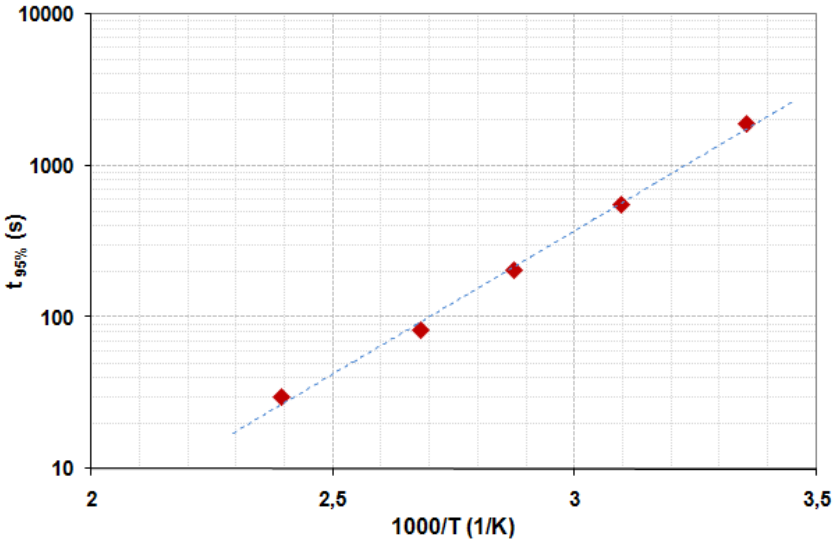
4.3.3 Hőmérséklet hatása a hidrogénfelvételre

NiZr-alapú minták hidrogén-telítését 25°C és 145°C közötti hőmérsékleteken végeztem. A hidrogénoldódás termodinamikájának és kinetikájának ismeretében a várható eredményeket kaptam a hidrogénelnyelés hőmérsékletfüggésére: a hőmérséklet emelésével fokozatosan gyorsul az első feltöltés kinetikája, míg a telítési hidrogéntartalom csökken.



4.7. ábra: $Ni_{64}Zr_{33}Pd_3$ amorf minta első telítési görbéi különböző hőmérsékleteken (°C)
(hidrogénezés 1,1 MPa H_2 közegből)

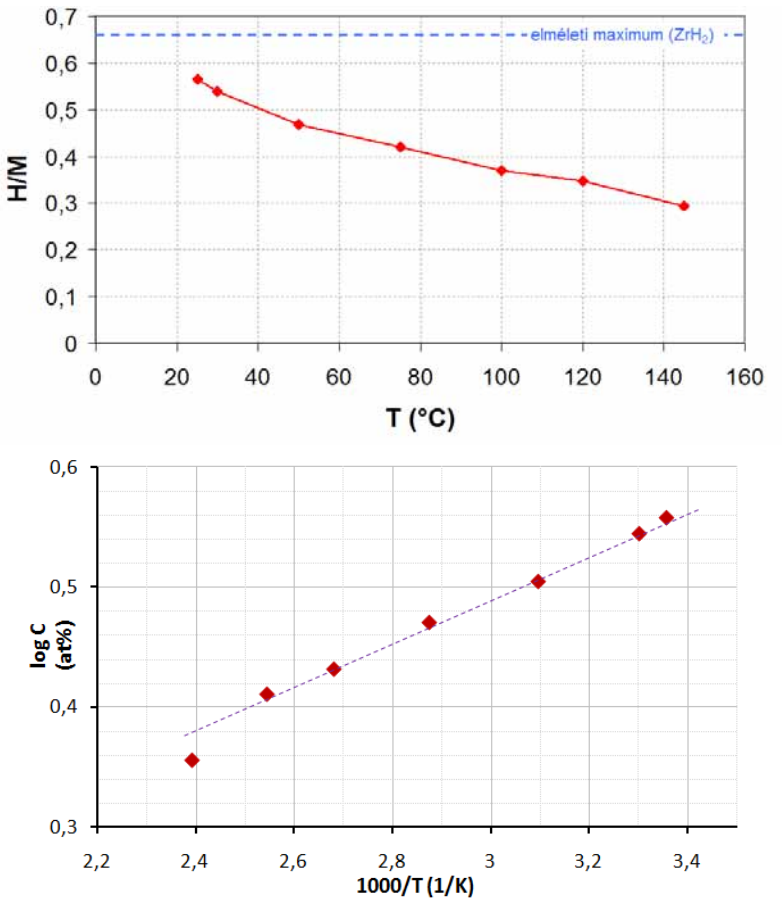
A **feltöltési kinetika** számszerűsítésére az irodalomban elterjedten használt módszert: a 95%-os telítési érték eléréséig eltelt időt vettem alapul (t_{95}). Ezt az értéket a hőmérséklet függvényében ábrázoltam a 4.8. ábrán, a hidrogén diffúziós együtthatójának ábrázolására használt *Arrhenius*-i koordinátarendszerben (lásd 2.3.3. fejezet). Így a diffúzióra jellemző, egyenesre jól illeszkedő diagramot kaptam, ami azt bizonyítja, hogy a feltöltés a diffúziós sebesség által korlátozott. *Az ábrán jelölt egyenest a legkisebb négyzetek módszerével illesztettem a mérési pontokra.*



4.8. ábra: $Ni_{64}Zr_{33}Pd_3$ amorf minta első telítés kinetikája (a telítési hidrogéntartalom 95%-ának eléréséig eltelt idő) különböző hőmérsékleteken (hidrogénezés 1,1 MPa H_2 közegből)

A **telítési hidrogéntartalom** értékek hőmérséklet szerinti változását mutatja a 4.9. ábra. A 2.2.1. fejezetben leírtak szerint az egyensúlyi oldott hidrogénkoncentráció logaritmusa és 1/T között lineáris összefüggés áll fenn. A vizsgált minta esetében az eredményt ezért Arrhenius-i koordinátarendszerben is ábrázoltam, amelyen a mérési pontok jó közelítéssel egyenesre illeszkednek *(az ábrán ennek szemléltetésére jelöltem be szaggatott vonallal egy egyenest)*. A minta tehát magas hidrogéntartalma ellenére is a szilárd oldatra jellemző módon reagál a hőmérsékletváltozásra.

A mérési pontok közül egyedül a 145°C-on (a 4.9 ábrán 1000/T = 2,39 értéknél) végzett mérés tér el számottevően az egyenestől, ami részben a magasabb hőmérséklet miatti mérési pontatlanságokból, részben a fokozódó szerkezeti relaxációs hajlamból, klaszterképződésből eredhet.



4.9. ábra: $Ni_{64}Zr_{33}Pd_3$ amorf minta telítési hidrogéntartalma a hőmérséklet függvényében lineáris és Arrhenius-i koordinátarendszerben (hidrogénezés 1,1 MPa H_2 közegből)

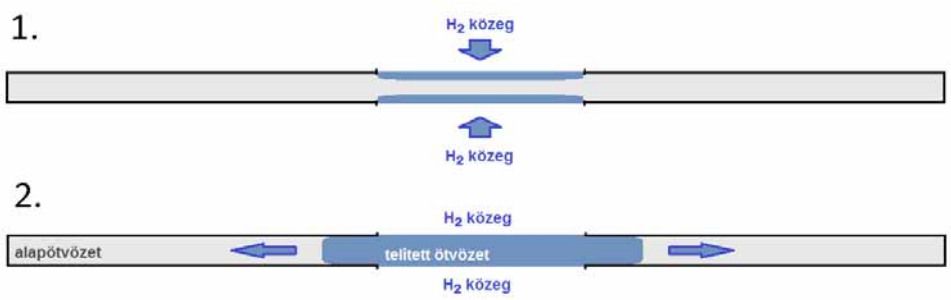
4.3.4 Hidrogén-diffúzió sebessége

Az előző fejezetben leírtak szerint a diffúzió a NiZr-alapú amorf minták feltöltési kinetikájának szűk keresztmetszete, ezért ezt a következőkben részletesebben is vizsgálom.

A minta geometriájának fontos szerepe van feltöltés közben a hidrogén diffúziós útjának hosszában. Bár a hidrogén fémekben való diffúziójával sok tanulmány foglalkozik (lásd 2.3.3. fejezet), ezek leginkább „steril" körülmények mellett végzett méréseken alapulnak (egyfázisú rendszer, nulla közeli hidrogéntartalom stb.). Valós rendszerek esetében a hidrogén diffúzió jelentősen eltér ezektől – ezt támasztja alá, hogy hasonló anyagokon végzett mérések eredményei között akár több nagyságrend különbség is adódik [94,95].

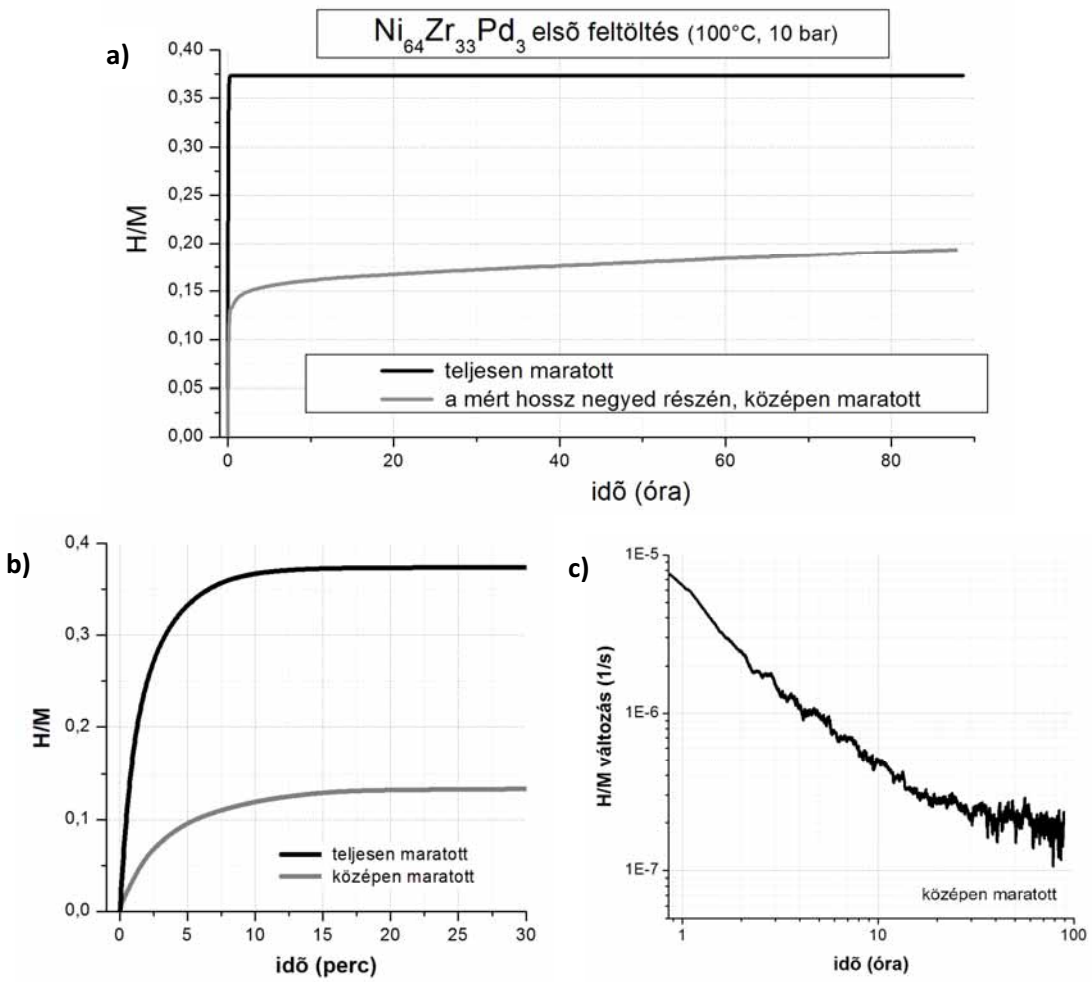
Az általam vizsgált NiZr minták vékony szalag formájában álltak rendelkezésre. A mért darabok hossza 82 mm, szélessége 1,5 mm, vastagsága 0,025 mm volt. Feltételezve a minták megfelelő mértékű, homogén felületi aktivitását (egyenletes maratás), a feltöltés sebességét a minta vastagsága határozza meg: mindkét oldalról 12,5-12,5 µm mélységben kell telítődjön (a két másik irányban ennél több nagyságrenddel nagyobb diffúziós utak vannak). Ez 100°C-on körülbelül 5 percet vesz igénybe. Kihasználva a minták nyers felületének hidrogénzáró voltát, szelektív maratással vizsgálni tudtam a hidrogénfelvételt egyéb geometriai viszonyok mellett: végeztem méréseket részben, középen maratott mintákon is. Ezek telítése alapvetően két fázisból áll: elsőként a maratott rész telítődik két oldalról vastagság irányban, majd a nem maratott rész a már telített térfogat felől hosszirányban (lásd 4.10. ábra). Mivel az első telítési fázis jellemző

diffúziós hossza a 10 µm, míg a másodiké a 30 mm tartományba esik, a két telítési idő között több nagyságrend különbség van.



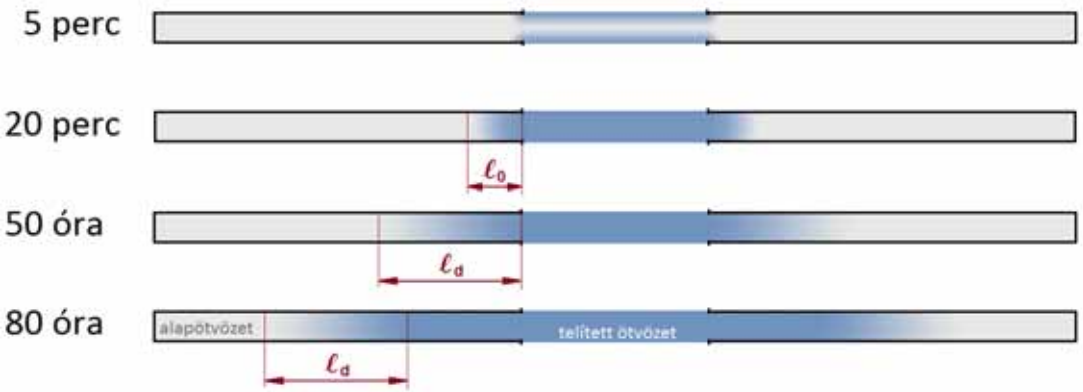
4.10. ábra: Részben maratott minta telítődésének szakaszai

A szelektíven maratott minta telítési folyamata jól megfigyelhető a 4.11. ábrán bemutatott mérési eredményen: míg a teljesen maratott minta telítése az első 15 percben végbemegy, a csak középen maratott minta esetében csak a telítési hidrogéntartalom 25%-át (a maratott rész telítését) érjük el ennyi idő alatt. Ez után egy ennél jelentősen lassabb telítődés veszi kezdetét, amely a hosszirányú hidrogéndiffúzió fázisának felel meg. *A méréshez meg kell említeni, hogy a minta maratatlan felülete a hidrogén számára teljesen átjárhatatlan – ezt előkísérletekkel ellenőriztem.*



4.11. ábra: Teljesen és részben maratott NiZrPd minta első hidrogénezése (a), a feltöltés első szakasza (b) és a középen maratott minta ellenállásának változása a töltés második szakaszában (c) [s5] alapján

A két minta feltöltése az első szakaszban azonos karakterisztikát mutat (4.11./b ábra), a hidrogénkoncentráció nagyságában mért eltérés a telített szakaszok hosszának különbségéből adódik. A középen maratott minta hidrogéntartalma a töltés második szakaszában (a maratott rész telítődése után) a hidrogéndiffúzió jellegéről ad információt. A hidrogéntartalom változását mutatja a 4.11./c ábra. Itt jól látható, hogy a hidrogéntartalom-növekedés fokozatosan csökken, majd 50 óra után gyakorlatilag beáll egy állandó értékre. Ez az eredmény azt mutatja, hogy az első 50 órában a hidrogén diffúzió sebessége fokozatosan csökken, ezután állandósul. Összevetve az eredményeket a 2.3.3. fejezet végén leírtakkal elmondhatjuk, hogy a nem maratott rész telítésénél kezdetben a tökéletes oldódásra jellemző egyenletes diffúzió (Einstein-összefüggés, diffúziós úttól függő diffúziósebesség) teljesül, míg a későbbi szakaszban – a nagy diffúziós úthossz miatt – a diffúziósebesség állandósul. A minta telítésének mechanizmusát a 4.12. ábra szemlélteti.



4.12. ábra: A középen maratott minta telítési mechanizmusa

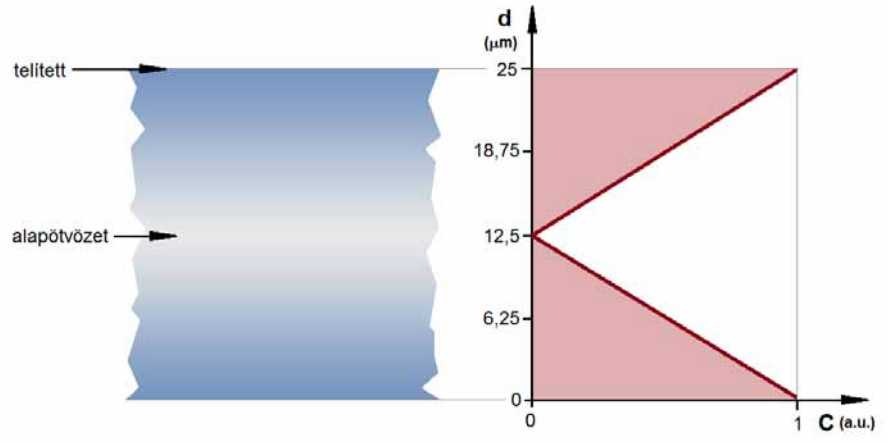
A mérés kezdete után 5 perccel a maratott rész egyenletes diffúzióval már részben telítődött, a nem maratott rész elkezd telítődni. 20 perc után a maratott rész teljesen telítődött, a nem maratott részbe valamekkora ℓ_0 mélységig bediffundált a hidrogén. Ezután a nem maratott rész tovább telítődik a diffúziós úttal arányosan csökkenő diffúziósebességgel, egyenletes diffúzióval, majd körülbelül 50 óra után elér egy ℓ_d diffúziómélységet, melyen belül a hidrogén koncentrációja egyenletesen változik. Ez a távolság a diffúziósebességhez képest akkora, hogy nagyobb diffúziós utat már nem tud egyenletes diffúzióval elérni a hidrogén, a további telítés már állandó sebességgel, az ℓ_d hosszúságú diffúz front előrehaladásával történik.

A 4.11. ábrán bemutatott mérés alapján becsülhető mind az ℓ_d diffúz front hossza, mind az egyenletes előrehaladási sebessége: az 50. órától jellemző telítési sebességgel a minta teljes telítése körülbelül 600 órát venne igénybe – ez alatt telítődik a nem maratott, oldalanként 30 mm-es hossz. A diffúz front előrehaladási sebessége így v_d = 0,05 mm/óra. Ezzel a sebességgel számolva az ℓ_d diffúz front kialakulási idejét (50 óra) kapjuk, hogy $\ell_d \approx$ 2,5 mm. Mivel a telítés elején a diffúziósebesség egyértelműen nagyobb, mint v_d, belátható, hogy $\ell_d >$ 2,5 mm.

Összegezve: legalább 2,5 mm az az úthossz, ami után a diffúziósebesség állandósul. Figyelembe véve a minta 25 µm-es vastagságát kijelenthetjük, hogy a maratott rész telítése jó közelítéssel a 2.3.3. fejezetben ismertetett Einstein-összefüggés (6) szerint alakul, ami alapján a hidrogén diffúziós együtthatója számítható: A maratott rész 50%-os telítéséhez t = 2,4 perc = 144 s szükséges. Ekkor a minta közepén még 0, a szélén 1 a hidrogén koncentráció

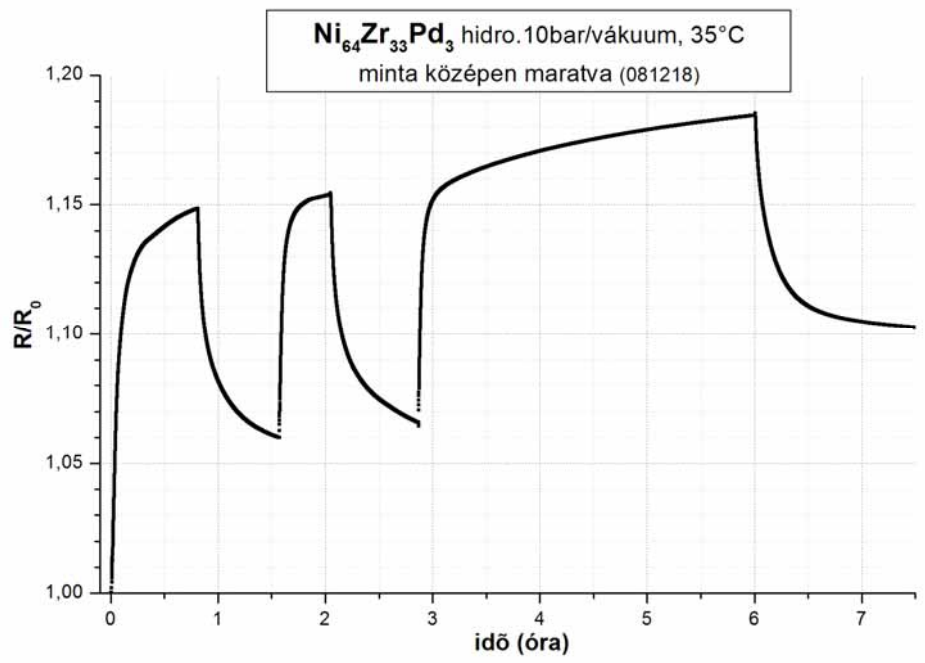
(4.13. ábra); a (6) egyenlet szerinti 50%-os koncentráció a minta vastagságának negyedénél, ***x*** = 6,25 µm mélységben mérhető. Így (6) alapján a hidrogén diffúziós együtthatója az ötvözetben 100°C-on:

$$D = \frac{x^2}{2t} = \frac{(6,25 \cdot 10^{-6} m)^2}{2 \cdot 144 s} = 1,356 \cdot 10^{-13} \frac{m^2}{s} \ . \qquad (20)$$



4.13. ábra: Elméleti hidrogéneloszlás a maratott mintában 156 s töltés után

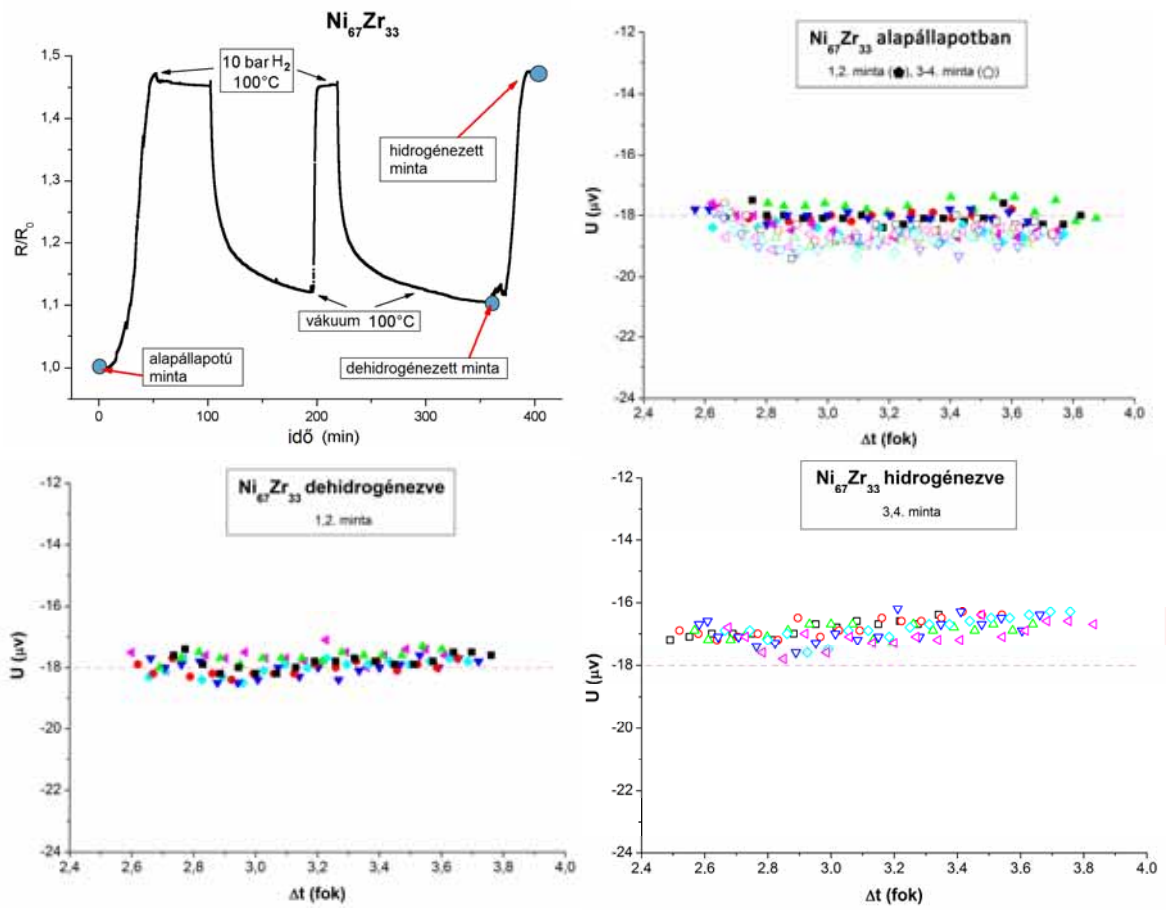
További ellenőrző méréseket is végeztem részben maratott mintákon: a maratott rész telítődése után a szalagot levákuumoztam, majd tovább töltöttem és még kétszer vákuumoztam (4.14. ábra). Az eredményből az látható, hogy a dehidrogénezés mértéke mindig ugyanakkora, vagyis a nem maratott részben bennmaradt a hidrogén. Ebből az következik, hogy a nem maratott rész felülete a hidrogénezés után is hidrogénzáró maradt.



4.14. ábra: NiZPd középen maratott minta hidrogénezés-vákuumozási ciklusai

4.4 Termofeszültség változása

Az irodalom szerint [75] a transzport tulajdonságok (pl. ellenállás) és a mágneses jellemzők általában reverzibilisen változnak hidrogénoldódás hatására. A termofeszültség változásáról ugyanakkor nincsenek irodalmi tapasztalatok. Mivel a termofeszültség mérés egy tetszőleges geometriájú mintán, gyorsan, roncsolásmentesen elvégezhető vizsgálat, melynek alkalmazása terjedőben van, megvizsgáltam az elnyelt hidrogén hatását a termofeszültség értékére.



4.15. ábra: Termofeszültség értékének reverzibilis változása hidrogénabszorpció-deszorpció során [s1]

A 4.15. ábrán a vizsgált minták előélete és a termofeszültség mért adatsorai láthatók. A bemutatott eredményeket 2-2 mintán mérve, mintáként 3-3 méréssorból kaptam, az alapállapotú és a kezelt minták méréseit azonos szalagokon végeztem. A diagramokról általában elmondható, hogy a termofeszültség-görbék jellege nem változik: közel vízszintes, a hőmérsékletkülönbség növelésével minimálisan növekszik a feszültségérték. (A méréssorok elején a kissé magasabb értékek a felfűtés kezdeti szakaszának pontatlanságából adódik.)

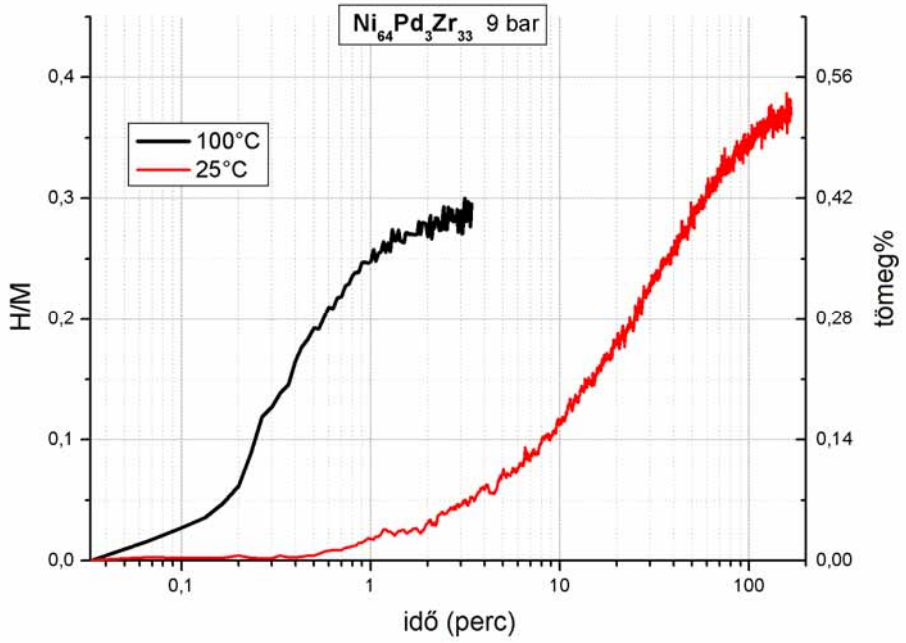
Az ellenállásmérés alapján kétszer telített, majd vákuumozott minták termofeszültség értéke az alapállapotú mintákéhoz képest hibahatáron belül, kb. 0,3 µV-tal pozitív irányba tolódott. A harmadszor telített minták ennél határozottabb, 1,5 µV-os pozitív eltolódást mutattak. Az eredmények alapján kijelenthető, hogy az oldott hidrogén reverzibilisen növeli a NiZr üvegfém termofeszültség értékét. A dehidrogénezett minták esetében minimális temofeszültség-növekedés mutatható ki, ami valószínűleg az irreverzibilisen oldott hidrogén hatása.

Bár a minták szerkezeti átrendeződést is szenvednek hidrogénezés során, a termofeszültség nagymértékű reverzibilitása arra utal, hogy **a** – mikrokeménységben és geometriai méretváltozásban is megnyilvánuló – **topológiai változások kisebb hatással vannak a termofeszültségre**. Ez a feltevés egyezésben van irodalmi eredményekkel, miszerint a transzport tulajdonságok sokkal inkább függnek a valencia elektronsáv állapotától, mint a topológiai rendtől [78].

4.5 Felvett hidrogéntartalom meghatározása

NiZr-alapú minták esetében az ellenállásmérés gyors, kvalitatív eredményt ad a minták hidrogénfelvételéről (felvétel karakterisztikája, telítés elérése), azonban a felvett hidrogéntartalmat is ismerni kell a folyamatok kvantitatív értékeléséhez. Ezt kutatómunkám elején tömegméréssel végeztem: különböző ideig hidrogénben kezelt minták tömegnövekedését mértem. Ez a módszer a telítési hidrogéntartalomról elfogadható eredményt adott, azonban a felvétel karakterisztikája már csak nagy hibával volt meghatározható. Ezen kívül a mérés pontatlanságát növelte a tömegmérésig kiszökött hidrogénmennyiség, valamint az általam elérhető tömegmérő eszköz korlátozott pontossága.

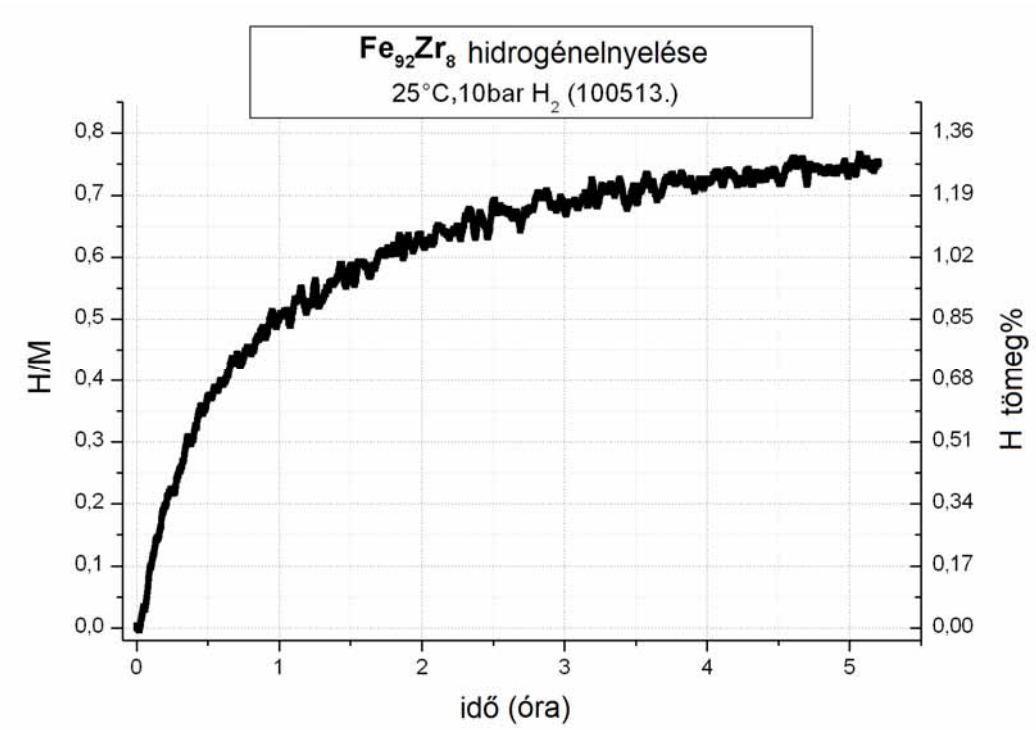
A megépített Sieverts-elvű mérőberendezéssel egy feltöltési ciklus alatt meghatározható az elnyelt hidrogénmennyiség az idő függvényében. A méréseket a 3.2.3. fejezetben ismertetett módon végeztem 25 és 145°C közötti hőmérsékleteken $Ni_{67}Zr_{33}$, $Ni_{64}Zr_{33}Pt_3$ és $Ni_{64}Zr_{33}Pd_3$ mintákon. Az elért maximális hidrogéntartalom mindhárom ötvözet esetén H/M = 0,56 körüli érték volt (szobahőmérsékleten), ami valamivel kisebb az elméleti maximális hidrogéntartalomnál (ha az összes Zr atom megköti a ZrH_2 hidridnek megfelelő két hidrogén atomot, az H/M = 0,66 értéknek felel meg). Ugyanakkor a hőmérséklet növelésével csökkent egyensúlyi oldott hidrogéntartalom (lásd 4.16. ábra) a Sieverts-törvénynek megfelelően. E szerint a hőmérséklet 25°C alá csökkentésével várhatóan tovább nőtt volna az oldott hidrogéntartalom.



4.16. ábra: NiZrPd minta hidrogénelnyelése az idő függvényében különböző hőmérsékleteken

Ezen minták esetében a reverzibilitást (a dehidrogénezéskor felszabaduló hidrogénmennyiséget) indirekt módon határoztam meg: a dehidrogénezést követően egy újabb feltöltést végeztem. A második feltöltéskor felvett hidrogéntartalom már az adott mintában reverzibilisen oldott hidrogénmennyiségnek felel meg. Ennek aránya a teljes felvett hidrogéntartalomhoz a $Ni_{67}Zr_{33}$ minta esetében 85% körüli, Pt vagy Pd ötvözésével a reverzibilisen oldott hidrogénmennyiség 95%-ra nő 100°C-on. Az elméleti megfontolásnak megfelelően alacsonyabb hőmérsékleten mind a reverzibilitás, mind a hidrogén-felszabadulás sebessége kisebb.

$Fe_{92}Zr_8$ minta esetében a szobahőmérsékleten mért hidrogénfelvételt mutatja a 4.17. ábra. Ezen minta esetében az elért hidrogéntartalom magasabb, H/M = 0,75, ugyanakkor az abszorbció nem reverzibilis, hidrogén felszabadulást 200°C-on sem tapasztaltam.



4.17. ábra: FeZr minta hidrogénelnyelése az idő függvényében [s7]

Hidrogénabszorpció Mg-alapú ötvözetekben

5.1 Az ötvözetek vizsgálata hidrogén-abszorpció szempontjából

5.1.1 Mikroszerkezet

A minták mikroszerkezeti vizsgálatának eredményeit a 3.5.3. fejezetben ismertettem. Ezek alapján kijelenthető, hogy az ötvözetek között vannak metastabil szerkezetűek (amorfak, amorf-nanokristályosak), valamint kristályosak. Előbbiek a gyorsabb hidrogén-diffúzió szempontjából, míg utóbbiak nagyobb termikus stabilitásuk miatt kedvezőbbek.

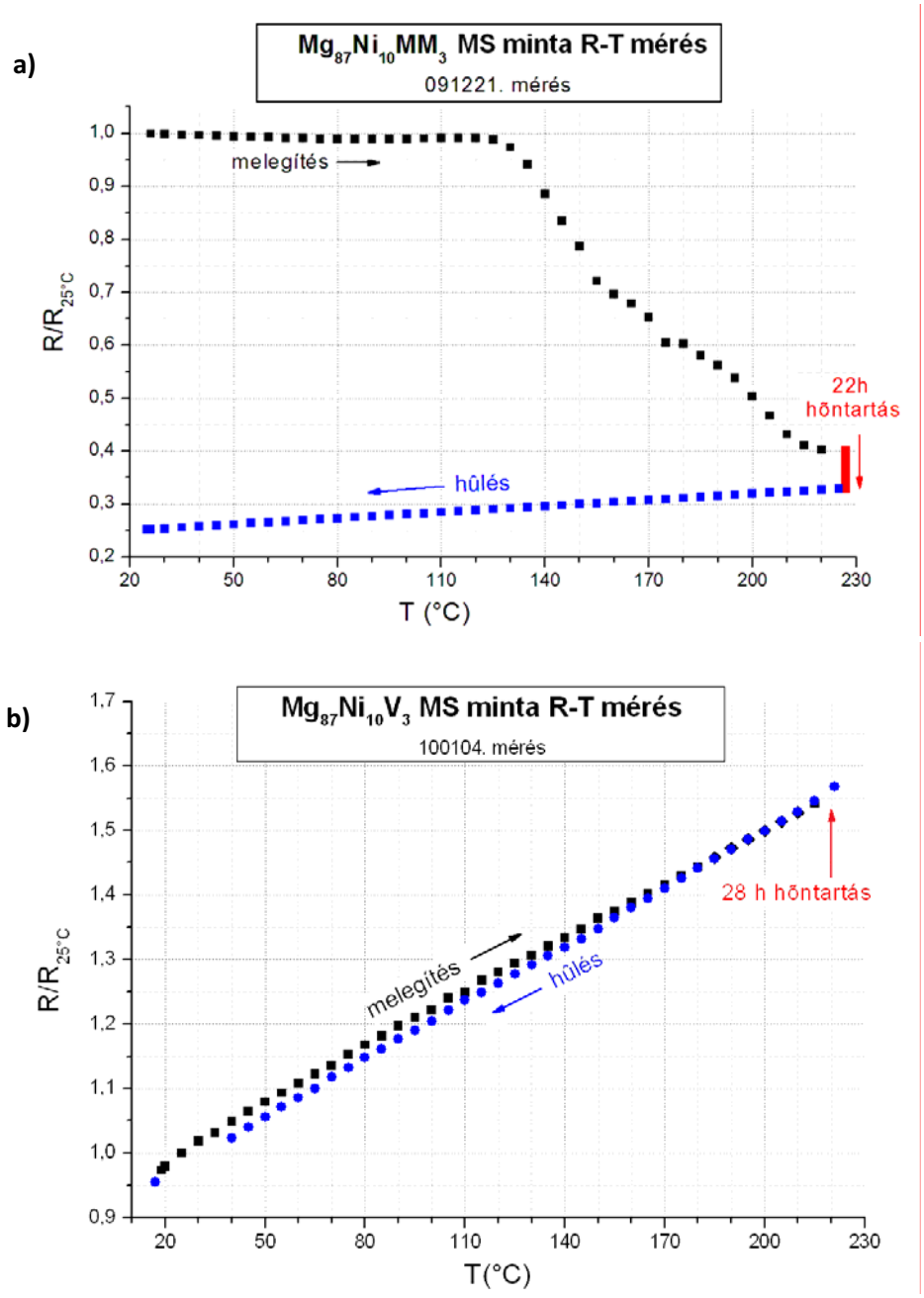
5.1.2 Termikus stabilitás

A Mg-alapú ötvözetek hidrogénezése az irodalomban – a megfelelő feltöltési kinetika elérése, valamint a reverzibilitás biztosítása érdekében – szinte kivétel nélkül magas hőmérsékleten (200-350°C) történik. Ezt szem előtt tartva vizsgáltam az ötvözetek termikus stabilitását. Ezen vizsgálatok alapján egyrészt el tudtam választani a hőkezelés okozta szerkezeti változásokat a hidrogén-abszorpció miatti változásoktól, másrészt meg tudtam határozni az ötvözetek termikus stabilitásának határát.

A hőstabilitási vizsgálatokat a legtöbb esetben 200-220°C-ig történő kontrollált felfűtés, majd 20-24 órás hőkezelés, végül kontrollált hűlés során vizsgáltam 4-6 atm Ar közegben. A felfűtési sebesség 250°C/h volt, a lehűlést a tartály környezeti hőmérsékleten történő hűlésével biztosítottam. A teljes vizsgálat alatt regisztráltam a minták ellenállását, valamint a felfűtés és lehűlés során a hőmérséklet értékeket. Mivel az anyagok elektromos ellenállása érzékeny a mikroszerkezeti változásokra, ezekről pontos képet kaptam a mért adatok elemzése során. Két hőkezelési diagramot mutat be példaként az 5.1. ábra.

Az első diagramon (a) a metastabil $Mg_{87}Ni_{10}MM_3$ szalag hőkezelésének eredménye látható: ez a minta 120°C-ig termikusan stabilan viselkedik és az amorf anyagokra jellemző nulla-körüli (sőt enyhe negatív) ellenállás-hőfokténye zővel rendelkezik. Tovább melegítve az ellenállás drasztikus esése utal a kristályosodás folyamatának megindulására. A hőkezelési hőmérséklet (225°C) körülbelül egy óráig tartó elérése során a kristályosodás olyan mértékben lezajlott, hogy a további 22 órás hőn tartás alatt az ellenállása már alig csökken tovább. A hőntartás utáni hűlés során mért ellenállás értékek a hőmérséklet függvényében lineáris tendenciát mutatnak, ami a kristályos anyagkora jellemző pozitív hőfokténye zőre utal. Összességében tehát a kezdetben amorf minta a hőkezelés során kristályosodott.

A második diagram (5.1. (b) ábra) az alapállapotban kristályos, szerkezetileg stabil $Mg_{87}Ni_{10}V_3$ minta hőkezelése során mért eredményt mutatja: Ez a minta felfűtés során a kristályos anyagokra jellemző ellenállás-hőfokténye zővel rendelkezik – az ellenállása lineárisan növekszik a hőmérséklet függvényében. Hőntartás során az ellenállás értékében nem történik változás, hűlésnél pedig a felfűtéssel azonos hőfokténye zőt mutat, szobahőmérsékleten ismét eléri eredeti ellenállását. (A felfűtés és lehűlés között alacsony hőmérsékleten mért csekély hiszterézis vélhetően a viszonylag nagy felfűtési sebességből adódó mérési pontatlanság eredménye.) Erről a mintáról tehát elmondható, hogy termikusan stabil 220°C-ig (későbbi mérések alapján 300°C-ig is).

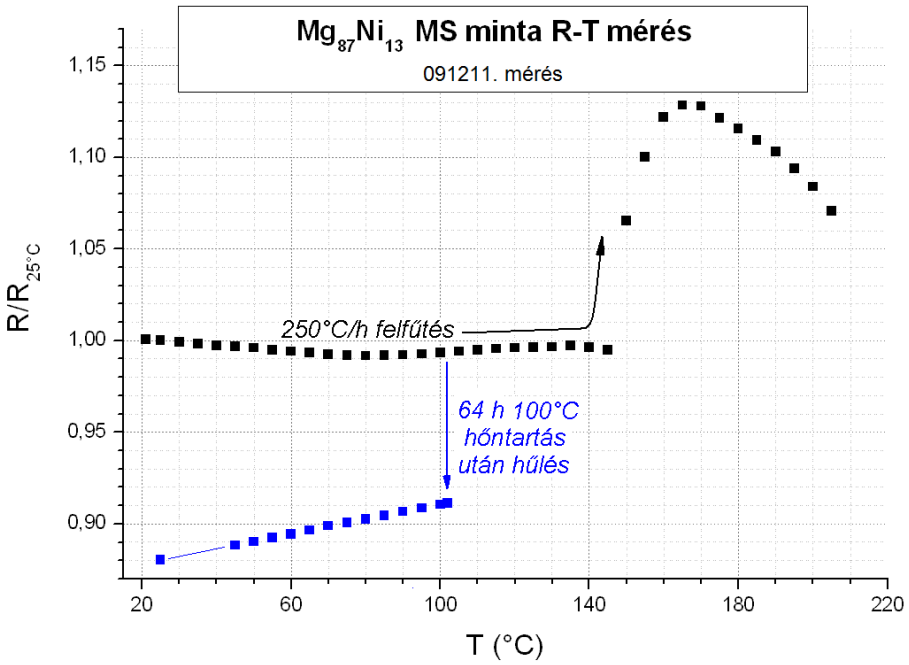


5.1. ábra: Mg-alapú minták hőkezelési diagramjai: (a) metastabil (amorf) minta, (b) termikusan stabil minta [s6]

A felfűtés során mért termikus stabilitási tartomány azonban nem feltétlenül jelent szerkezeti stabilitást hosszabb távú hőkezelés során is. Erre mutat példát az 5.2. ábra: itt egy $Mg_{87}Ni_{13}$ amorf szalag kétféle hőkezelésének eredményeit láthatjuk. A minta ellenállása 250°C/h felfűtési sebesség mellett 145°C-ig gyakorlatilag állandó, ez után következik be törésszerű változása. Hosszú idejű hőkezelés során azonban már 100°C-on is kristályosodni kezd a minta, amit az ellenállás csökkenése, valamint a hőkezelés utáni hűlés során mért hőfoktényező egyértelműen jelez.

A mérés további érdekessége, hogy – némely más mintához hasonlóan – a hőkezelés során lejátszódó szerkezeti átalakulás az ellenállás kezdeti növekedésével járt. Ez azonban szerkezetileg

instabil állapot, hosszabb idejű vagy magasabb hőmérsékletű hőkezelés során az ellenállás értékek a vártnak megfelelően elkezdenek csökkenni.



5.2. ábra: MgNi minta hőkezelése – gyors felfűtés és hőn tartás [s6]

A vizsgált Mg-alapú gyorshűtött minták rövid és hosszútávú szerkezeti stabilitásáról az 5.1. táblázat ad összefoglalást. Ez alapján általánosan kijelenthető, hogy az eredetileg is kristályos minták nagy hőstabilitást mutatnak, míg az amorf szerkezetűek rövid távon legfeljebb 175°C-ig, hosszú távon kevesebb, mint 150°C-ig stabilak.

Az ellenállásmérés eredményét röntgen-mérési eredményekkel is megerősítettem: e szerint mind a MgNiPd, mind a MgNiPdV ötvözet amorf szerkezetű maradt 24 órás 100°C hőkezelés után, míg 200°C-os hőkezelés hatására mindkét minta nagyrészt kristályossá vált.

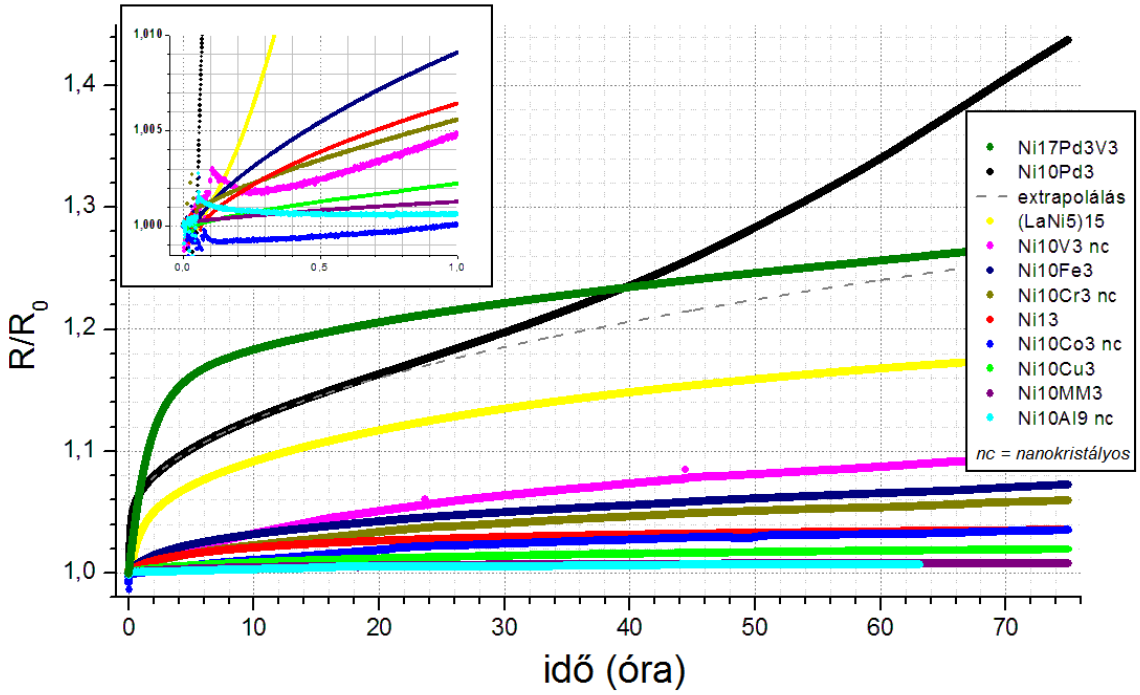
5.1. táblázat: A vizsgált gyorshűtött minták rövid- és hosszú távú szerkezeti stabilitása

Minta	Kiinduló állapot	Szerkezeti stabilitás	
		Felfűtés során	24 h hőntartás alatt
$AZ91_{90}Ni_{10}$	kristályos	min. 220℃	min. 220℃
$Mg_{87}Ni_{13}$	amorf	145℃	<100℃
$Mg_{87}Ni_{10}V_3$	kristályos	min. 300℃	min. 300℃
$Mg_{87}Ni_{10}Co_3$	kristályos	min. 290℃	
$Mg_{85}(LaNi_5)_{15}$	amorf	130℃	min. 100℃
$Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$	amorf	140℃	min. 100℃ (<150℃)
$Mg_{87}Ni_{10}Cr_3$	amorf-nanokristályos	100℃	
$Mg_{87}Ni_{10}Fe_3$	amorf	140℃	
$Mg_{87}Ni_{10}Cu_3$	amorf	130℃	
$Mg_{77}Ni_{10}Pd_3V_3$	amorf	175℃	min. 100℃ (<150℃)
$Mg_{87}Ni_{10}MM_3$	amorf	120℃	<100℃

Az eredmények egyezésben vannak egy korábbi irodalmi eredménnyel [82]: ott hasonló ötvözetek és gyártási technológia mellett 150-160°C hőmérséklet között kezdett kristályosodni az amorf szalag. Meg kell jegyezni, hogy az említett irodalom szerint az első kristályosodás során Mg-nanokristályok, illetve az instabil Mg_6Ni fázis jelenik meg az ötvözetekben. Magasabb hőmérsékleten (~205°C), egy második kristályosodási lépcsőben jelenik meg a stabil Mg_2Ni fázis.

5.1.3 Szobahőmérsékletű hidrogénezés

Az elkészített Mg-alapú ötvözetek alapvető hidrogén-elnyelési tulajdonságait szobahőmérsékleten történő hidrogénezés során mért ellenállás-változás alapján határoztam meg. Ennek a mérésnek a célja a minták kvalitatív összehasonlítása a hidrogén-abszorpciós sebességük szempontjából – szűkítve így a további vizsgálatokra szánt minták számát. Bár a mérések során felvett hidrogénmennyiség nagyon kicsi, az általam elérhető (sőt az irodalomban leírt) módszerekkel in-situ módon nem mérhető; az elnyelt hidrogén hatására bekövetkező ellenállás-változás azonos, a várakozásoknak megfelelő tendenciát mutatott minden anyagnál. Ezek alapján kijelenthető, hogy a hidrogénfelvételt bármely, az irodalomban alkalmazott folyamatos mérési módszernél pontosabban jelzi az általam alkalmazott in-situ ellenállásmérés Mg-alapú gyorshűtött mintáknál.



5.3. ábra: A magnézium alapú gyorshűtött minták hidrogénfelvétel hatására bekövetkező ellenállás-növekedése (25°C, 10 bar hidrogénnyomás) [s6]

A méréssel kapcsolatban fontos kiemelni, hogy ez a kis hidrogénmennyiség mind amorf, mind kristályos minták esetében oldott állapotban van jelen az anyagban (kivéve a $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ mintát 20 óra hidrogénezés után – lásd 3.1.1. fejezet), így a két anyagtípus kapott eredményei egymással kvalitatív módon összevethetők. Jóllehet, az összetételbeli és mikroszerkezeti különbségek miatt az ellenállás-változás sebességek egy az egyben nem feleltethetők meg hidrogén-felvételi sebességeknek. A vizsgált minták mind azonos felület-előkészítést kaptak (10 perc maratás 10%-os HF vizes oldatban).

Az 5.3. ábrán bemutatott mérés összesítő diagramon nem szereplő tiszta magnézium gyorshűtött szalag ellenállása 300 óra szobahőmérsékletű hidrogénezés után is kevesebb, mint 0,3%-ot változott (azt is leginkább a hőmérséklet-ingadozás miatt), így kijelenthető, hogy **10 at% Ni** – bármely vizsgált ötvöző mellett – **elősegíti a hidrogénfelvételt szobahőmérsékleten**. Ugyanakkor a második – kis mennyiségben jelen levő – ötvöző is jelentősen befolyásolja az abszorpció sebességét. Ezen ötvözők a szobahőmérsékletű hidrogén-abszorpció szempontjából két csoportba oszthatók: **a Ni-nél gyengébb hatással bírók** (ha 3 at% nikkelt ezekre cserélünk, az abszorpció lassabb lesz): **Al, MM, Cu, Co**; valamint **a Ni hatását tovább fokozók** (ha 3 at% nikkelt ezekre cserélünk, gyorsabb lesz a hidrogénfelvétel) sorrendben: **Cr, Fe, V, La, Pd**. Ezen ötvözők előnyös tulajdonságát az irodalomban is megtaláljuk különböző kutatások eredményeként, azonban, ezek hatását ilyen direkt módon, egy kutatáson belül még nem hasonlították össze.

Elmondható tehát, hogy a legaktívabb katalizátor 10 at% Ni mellett a palládium. (Hasonlóan jó katalitikus tulajdonságait mutatták ki [18] irodalomban mechanikus őrléssel előállított porok szobahőmérsékleten történő hidrogénezése esetében.) Nála kisebb, de még kiemelkedő aktivitást mutat a lantán, illetve a kristályos minták ötvözői közül a vanádium. A további vizsgálatokat ezek alapján a Pd és V-tartalmú mintákon, illetve az első eredmények alapján készített, nagyobb Ni-tartalmú $Mg_{77}Ni_{10}Pd_3V_3$ mintákon végeztem. A La-tartalmú minta háttérben hagyásának oka egyrészt az ötvöző nagy atomsúlya, egészségre káros hatása, valamint széles irodalmi háttere.

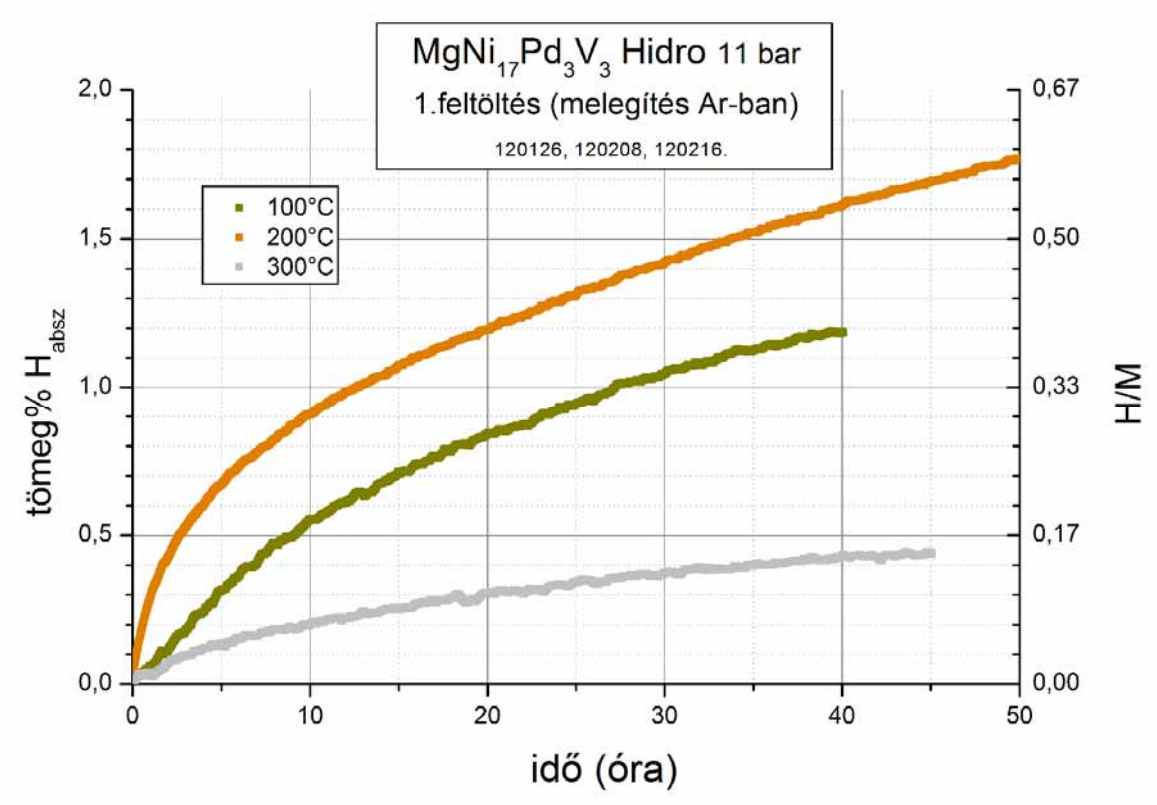
5.2 A hőmérséklet emelésének hatása a hidrogén-abszorpcióra

Mint az irodalmi részben ismertettem (2.2 fejezet), a hőmérséklet emelésének alapvetően két hatása van a hidrogén-abszorpcióra: egyrészt a hidrogén-fém kötést destabilizálja – ezzel csökkenti az egyensúlyi hidrogéntartalmat, másrészt a diffúziót gyorsítja. Irodalmi eredmények alapján a MgH_2 egyensúlyi hőmérséklete 5 atm nyomáson 623 K (350°C) [81]. Az általam alkalmazott nyomás e fölött, a hőmérsékletek ez alatt voltak, így a fém-hidrogén kötés destabilizációja, ezzel együtt az egyensúlyi hidrogéntartalom változása vélhetően nem jelentős. A hőmérséklet növelésével azonban gyorsul a diffúzió, ezzel együtt a hidrogén-abszorpció.

A hőmérséklet emelésének azonban további közvetett hatása, hogy az üvegállapotú fémötvözetek elkezdenek kristályosodni – ezzel jelentősen változik a hidrogén diffúziós környezete. Bár több kutatás során megállapították már, hogy az amorf Mg-alapú ötvözetekben gyorsabb a hidrogén diffúziója, mint kristályos mintákban [82], ezt az irodalmi eredményekben ritkán használják ki a magas hőmérsékletet igénylő aktiválás illetve deszorpció [87] során bekövetkező kristályosodás miatt.

A vizsgált ötvözeteim esetében a kristályosodás 150°C környékén indul meg és 300°C-on gyakorlatilag be is fejeződik (XRD mérések alapján). Ennek megfelelően a hidrogénezési hőmérsékleteket úgy választottam meg, hogy vizsgáljak tisztán amorf, részben kristályosodott illetve nanokristályos mintákat is. A $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ minta első feltöltése során abszorbeált hidrogénmennyiséget mutatja az 5.4. ábra 100, 200 illetve 300°C-on végzett hidrogénezéseknél. (A mintákat hidrogénezés előtt kb. 0,5 óra alatt fűtöttem föl a vizsgálati hőmérsékletre Ar atmoszférában.) Az eredményből jól látszik, hogy 200°C-ig a hőmérséklet emelésével gyorsul az

abszorpció, azonban a minta kristályosodásával – a magasabb hőmérséklet ellenére – jelentősen lassabb feltöltést mértem 300°C-on.



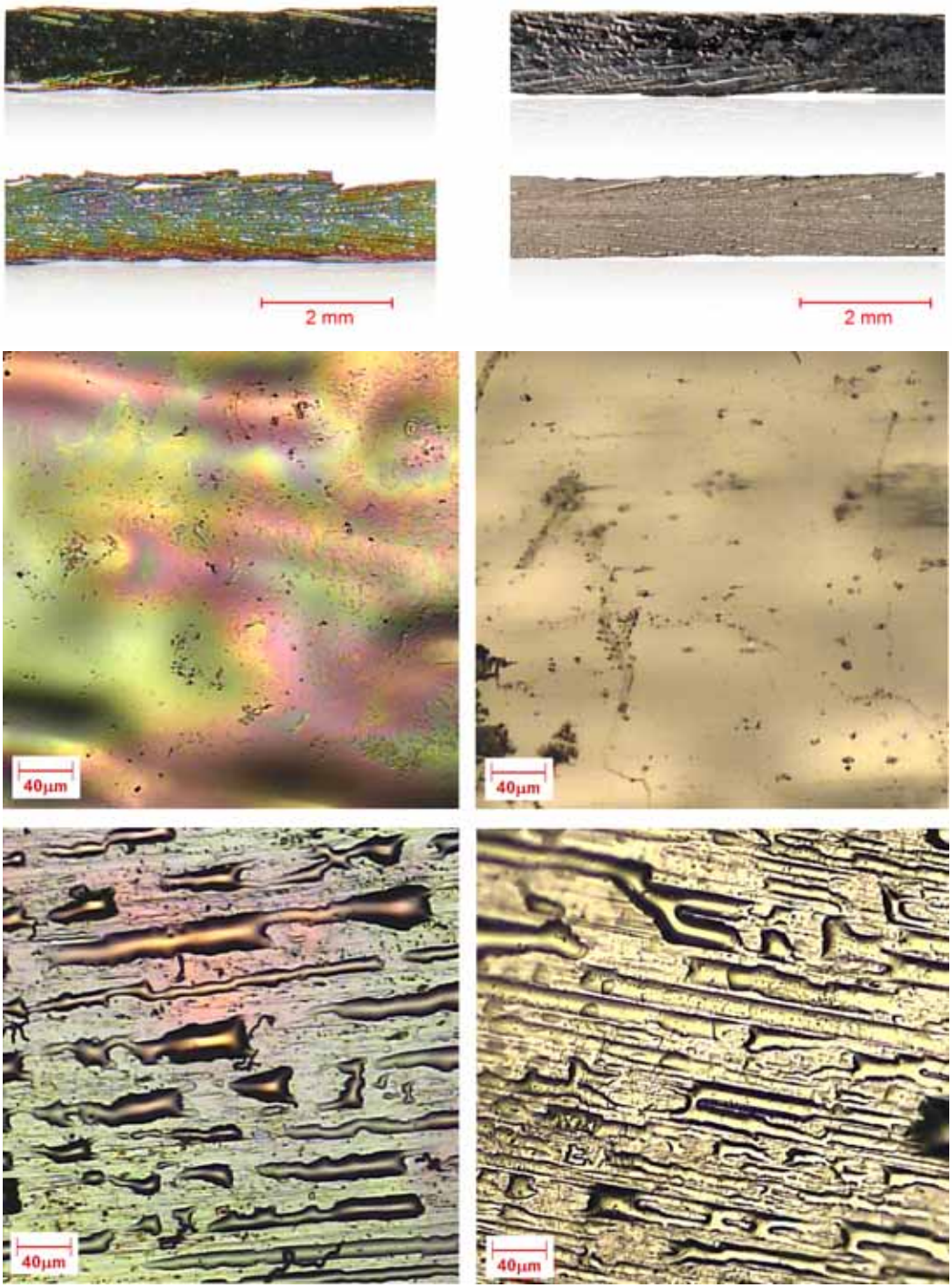
5.4. ábra: Pd-V ötvözésű minta első feltöltése során elnyelt hidrogéntartalom az idő függvényében különböző hőmérsékleteken (a minta felfűtése Ar-védőgázban történt) [s8]

5.3 Felületi jelenségek vizsgálata

5.3.1 Felület-előkészítés hatása

A Zr-alapú fémüvegeknél a megfelelő felület-előkészítésnek elengedhetetlen szerepe volt: e nélkül az abszorpció el sem indult. Ezen tapasztalat alapján szükségesnek tartottam a Mg-alapú minták ugyanilyen felületkezelését hidrogénezés előtt, jóllehet, a magnézium jelentős affinitása az oxigénhez a maratott felület gyors újraoxidálódását eredményezi, csökkentve a felület-előkészítés hatását.

Az előkísérletek tapasztalatai alapján a Mg-alapú mintákat töményebb, 10 %-os HF-vizes oldatban marattam 10 perc időtartamig. A maratásnak egyértelmű makroszkopikus hatásai mutatkoztak: egyrészt a marószerbe helyezés után néhány másodpercen belül buborékok jelezték az oxigén felszabadulását, másrészt az alapállapotban fémszínű minták szivárványos színezetet kaptak (kék, zöld, sárga és rózsaszínes árnyalatokkal) – különösen a szalag szélénél. Ez vélhetően annak az eredménye, hogy a maratás után levegőre került mintákon kialakult új oxidréteg vastagsága a látható fény hullámhossz-tartományába esik.

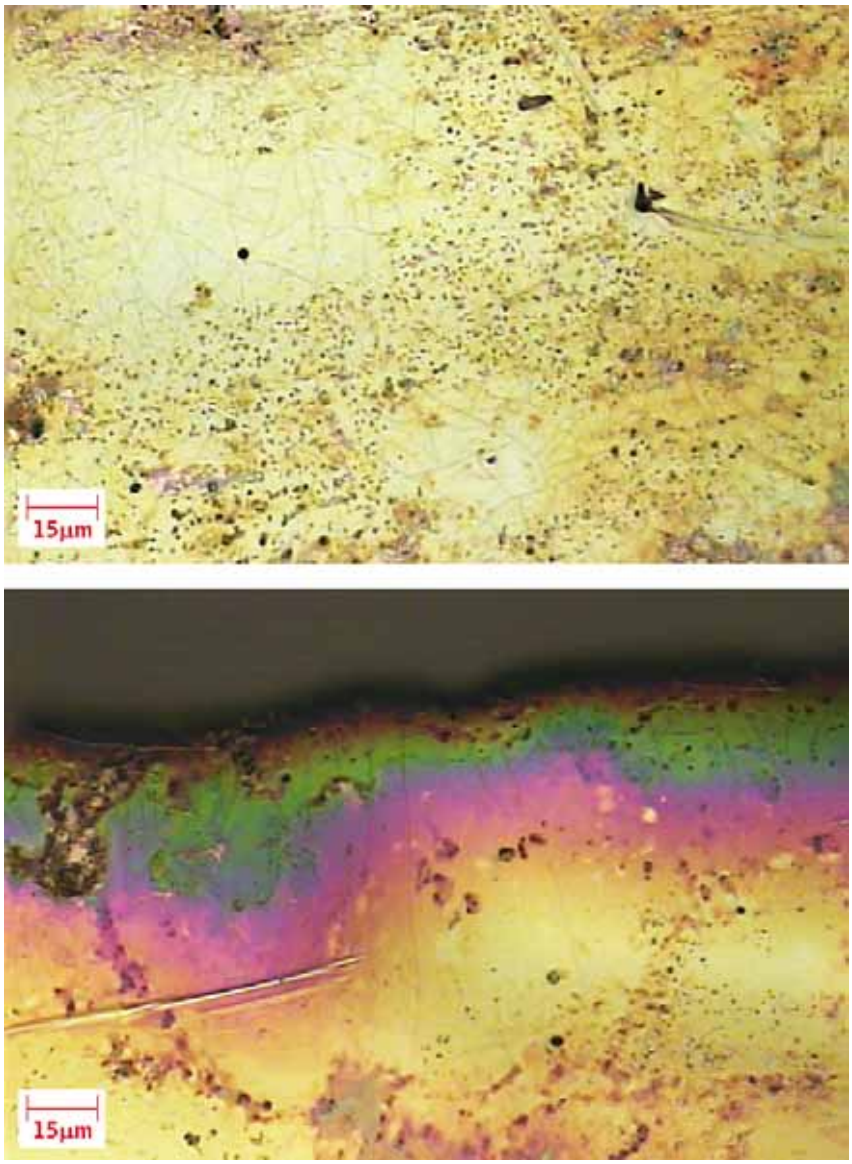


5.5. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ maratott (bal o.) és alapállapotú (jobb o.) gyoshűtött szalag makro- és mikro képei

Új jelenségek a maratási folyamat során

A maratásnak egy eddig nem ismert hatását is kimutattam: egyes alapállapotú, csupán maratott mintákon a felület repedezettségét fedeztem fel a mikroszkópi képen nagy nagyítás mellett, amit kezeletlen mintáknál nem tapasztaltam. Ismerve az irodalomban leírt *táguló hidrid fázis miatti oxidréteg-felrepedezés* jelenségét (lásd 2.3.2. fejezet), a maratás miatti repedezés hátterében is geometriai változást sejtettem. Ezt a feltevést $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ gyorshűtött minta esetében kísérleti úton igazoltam: levágtam egy körülbelül 70 mm hosszú szalagdarabot, majd a sarokpontjainak egymáshoz viszonyított távolságát optikai mérőgép segítségével, mikrométer

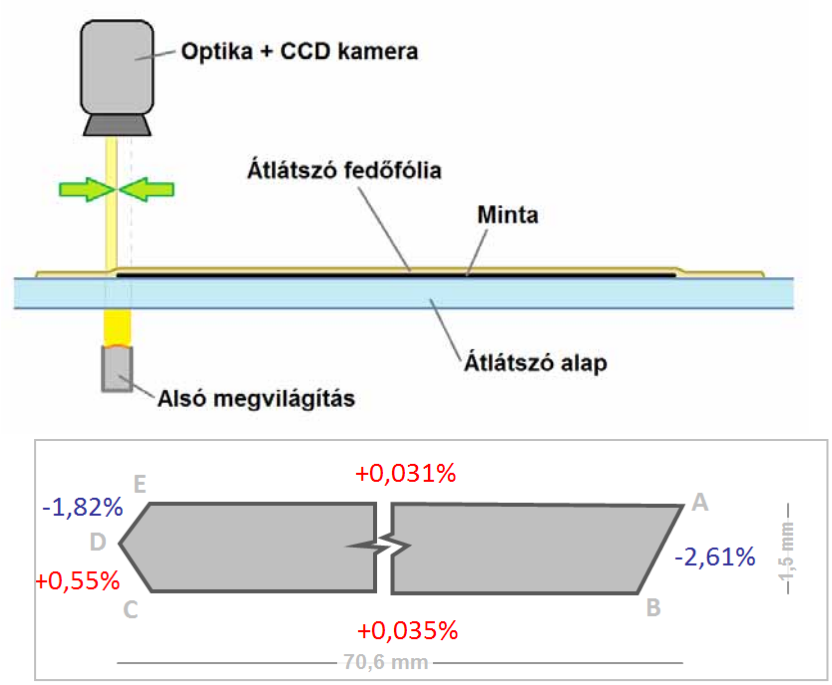
pontossággal megmértem. Ezután a mintát a szokott módon megmarattam, majd ismét elvégeztem a geometriamérést. A mérés eredményeképp a minta különböző irányokban bekövetkezett különböző mértékű nyúlását illetve kontrakcióját kaptam az 5.7. ábra szerint.



5.6. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ maratott minta felrepedezett felületének nagy nagyítású fénymikroszkópi képe [s6]

A méretváltozás mérés pontossága

A mért szalag sík helyzetben való rögzítéséhez egy átlátszó öntapadó fedőfóliát használtam, amivel a mintát leragasztottam a mérőgép üveg mérőfelületére. Maratás előtt és után 3-3 mérést végeztem. A mintát minden mérés után eltávolítottam a mérőlapról, valamint leválasztottam a fedőfóliáról is, az egyes mérések tehát egymástól független reprodukciók. A minta rögzítéséből adódó hiba így a három mérés eredményének szórásában jelent meg – ez jellemzően +/- 4 µm-en belül volt. Összességében a mérési bizonytalanság kisebb, mint a méretváltozás 15%-a hosszirányú mérés esetén, míg keresztirányban a méretváltozásnak 40%-a körül volt. A teljes mérési folyamat körülbelül 40 percig tartott, így a környezeti hatások befolyása (hőmérsékletváltozás, páratartalom változás stb.) elhanyagolható.



5.7. ábra: A geometria mérés elve és a minta mért lineáris nyúlásértékei maratás után az egyes élek mentén [s6]

A minta méretváltozásának és a felület felrepedezésének magyarázata

A geometriamérés pontossága és reprodukálhatósága alátámasztja, hogy a méretváltozás oka egyértelműen a maratás, ennek pedig – a felületi oxid és az alapfém eltérő mechanikai jellemzői miatt – következménye a felület felrepedezése. A jelenségre a következő magyarázat adható: a gyorshűtött amorf minták mikroszerkezete metastabil, azonban rövid- és középtávon szerkezeti relaxációs folyamatok játszódhatnak le bennük akár szobahőmérsékleten is. A „mikroszerkezeti mozgásra" utal például, hogy a kezdetben egyenes szalagok rugalmasan feltekert állapotban történt egy éves tárolása után begöndörödtek, felvették a rájuk kényszerített alakot.

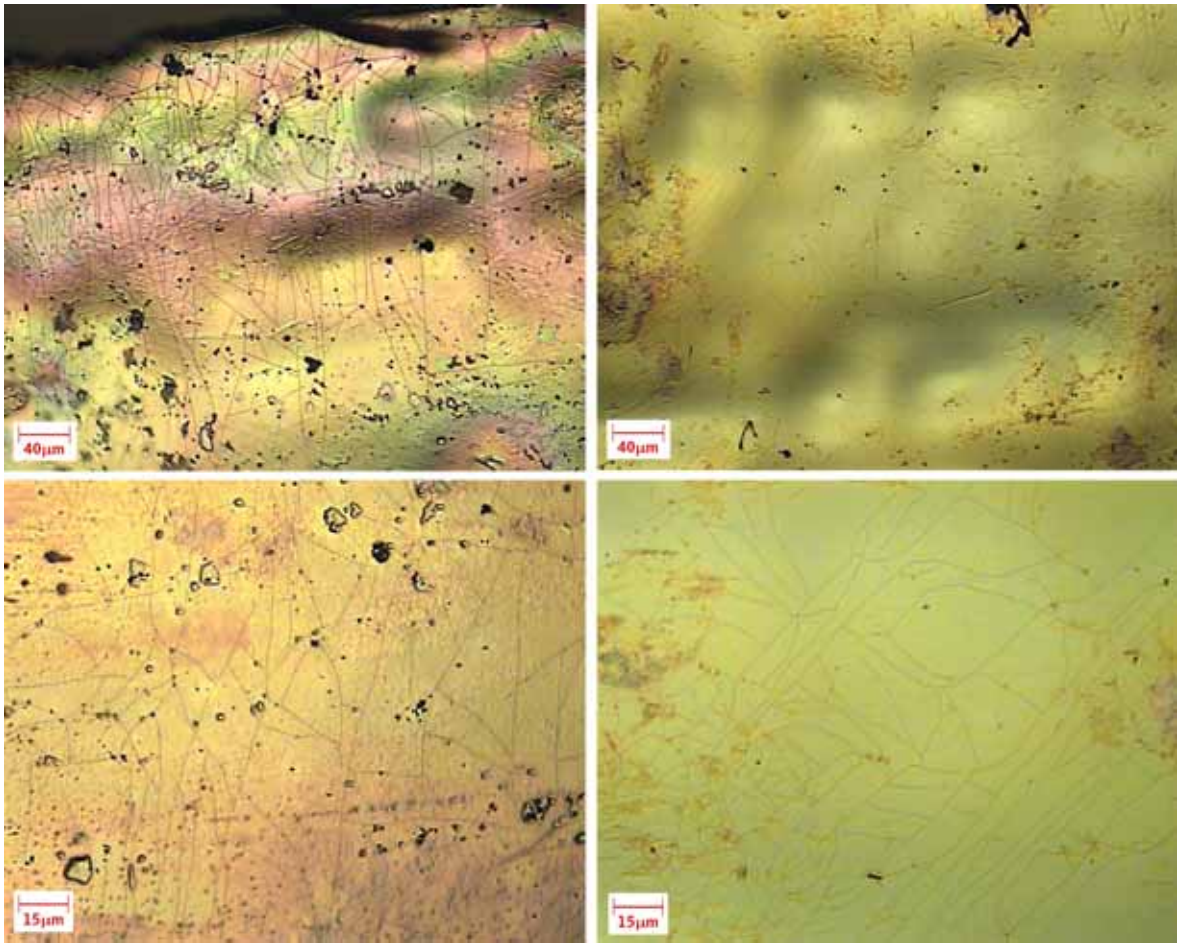
Kijelenthető, hogy az amorf minták mikroszerkezete a gyorshűtés után folyamatosan relaxálódik, aminek hajtóereje egyrészt geometriai (topológiai), másrészt kémiai eredetű (lásd 2.1.3. fejezet). A gyorshűtés során tehát a mintákba befagyott egy rövidtávon stabil, hosszabb távon azonban instabil, relaxációra hajlamos topológiai-kémiai egyensúly. Ez az egyensúly az egyes atomok mozgását gátló (diffúzió, mikroszerkezeti feszültségállapot) illetve elősegítő mechanizmusok között áll fenn. Akár az egyik, akár a másik megváltozásával felborul a pillanatnyi egyensúly, ami a szerkezeti relaxáció drasztikus felgyorsulását eredményezi.

A gyakorlatban általában a gátló mechanizmusok csökkenésével (a diffúzió gyorsulásával), vagyis a hőmérséklet emelésével szokás összefüggésbe hozni a szerkezeti relaxációt, azonban a hajtóerő növekedésének relaxációt elősegítő hatására is van példa: Egy korábbi publikációban [s4] közzétett eredményünk szerint folyékony nitrogén hőmérsékletén végzet krio-kezelés elősegíti a szerkezeti relaxációt amorf Fe-Ni szalagoknál.

Az amorf minták maratása során azok felületéről egy csekély anyagmennyiség eltávozik, illetve átalakul, ami az addig fennállt feszültség-egyensúly felborulásához vezet. Ennek eredményeként a mikroszerkezeti mozgás „fékezőereje" gyengül, fokozott szerkezeti relaxáció

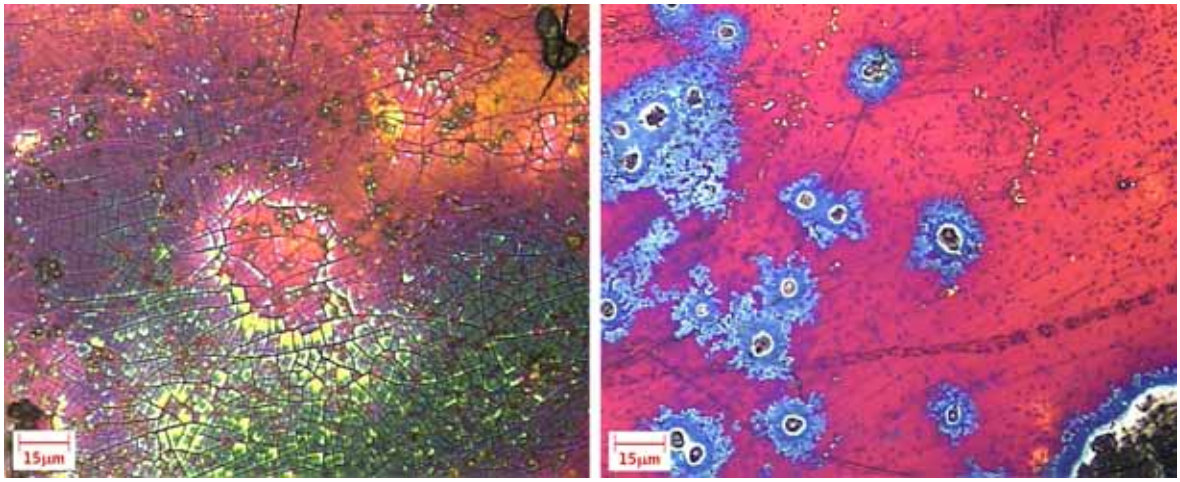
indul meg, ami geometriai méretváltozással is jár. *A szerkezeti relaxáció tényét az is alátámasztja, hogy a minta alapvetően zsugorodott, összhangban a topológiai relaxációval (TSRO) járó szabad térfogat csökkenéssel – lásd 2.1.3. fejezet.* Bár a maratás legalább részlegesen eltávolítja a felületi oxidréteget, **a megmaradt, illetve a levegőre kerülés után néhány másodperc alatt kiépült új oxidréteg a minta méretváltozásával járó mikroszerkezeti mozgások miatt folyamatosan felrepedezik**. Ennek eredményét láthatjuk akár fénymikroszkóp alatt, valamint ennek következménye, hogy a maratással előkészített Mg-alapú amorf szalagok – a maratás utáni gyors újraoxidálódás ellenére – fokozott hidrogénfelvételre képesek.

A jelenség további vizsgálatára egy másik mérést is végeztem: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$, $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ és $Mg_{85}(LaNi_5)_{15}$ mintákat hőkezeltem 100°C-on előzetes maratás után, valamint előkészítés nélkül. A hőkezelt mintákat mikroszkóp alatt vizsgáltam. Míg az előkészítés nélkül hőkezelt minták felületén nem tapasztaltam változást, a maratott $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ és $Mg_{85}(LaNi_5)_{15}$ szalagok felülete hőkezelés után erősen repedezetté vált (5.8. ábra). A mérés a maratás ismertetett új hatásmechanizmusát támasztja alá: a választott 100°C-os hőkezelési hőmérsékleten a minták még nem kristályosodtak, de bennük a szerkezeti relaxáció felgyorsult, így a fokozott méretváltozás intenzívebb felület-felrepedezéshez vezetett. Ez a kísérlet egyértelműen mutatja, hogy miért volt aktívabb a hidrogénfelvétel a minták maratása után (lásd lentebb).



5.8. ábra: Maratás után hőkezelt minták felületének mikroszkópi képei különböző nagyítással: $Mg_{85}(LaNi_5)_{15}$ (bal oldalon) és $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ (jobb oldalon) [s8]

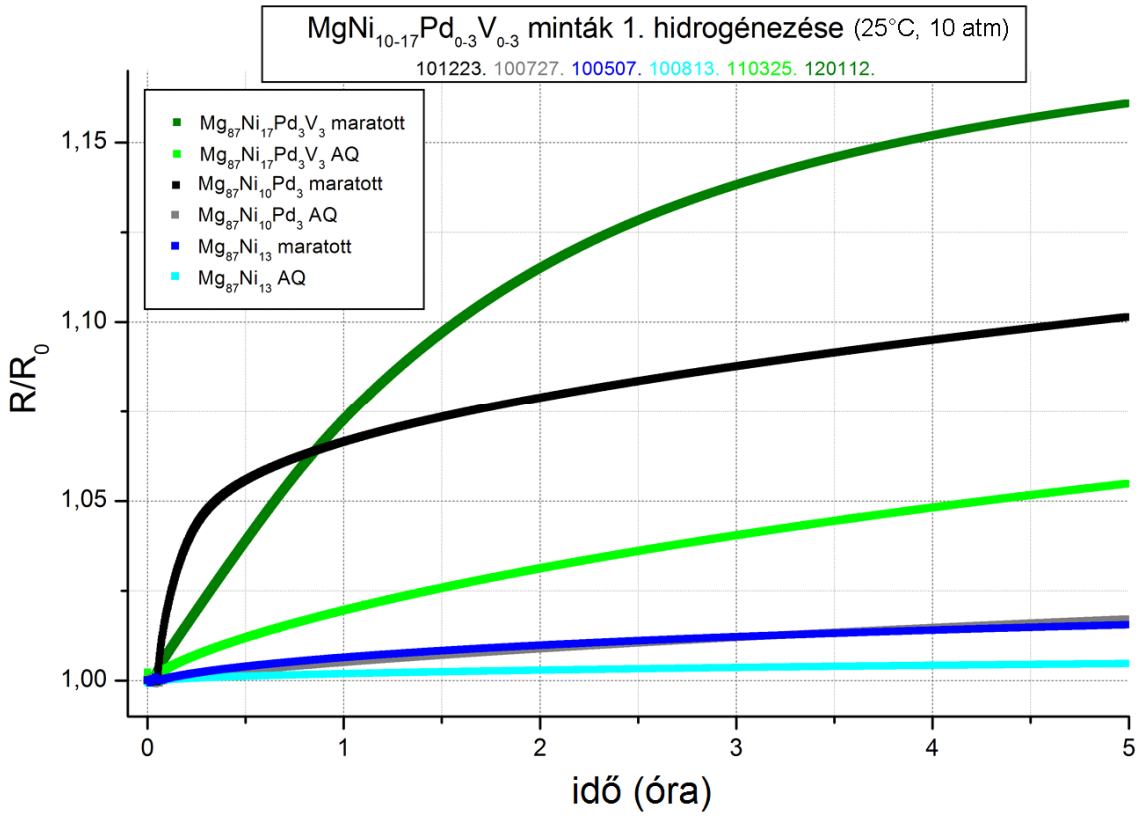
Az ismertetett elméletből következik, hogy a maratás ezen mechanizmusának hatása a mikroszerkezet stabilitásától, relaxációs hajlamától is függ: különböző összetételű vagy eltérő gyorshűtési paraméterekkel készült szalagok között is lehet különbség, a mikroszerkezetileg stabil (nano)kristályos anyagok esetében pedig ez a hatásmechanizmus nem működik. Bár voltak amorf minták, amelyeknél nem sikerült kimutatnom a felület felrepedezését még hidrogénezés előtt, de akár rövid hidrogénezés után is valamennyi – előzőleg maratott – amorf minta felülete repedezetté vált. Ezzel szemben a kristályos, valamint a maratás nélkül hidrogénezett minták felületén nem találtam repedések nyomait. Ez bizonyítja, hogy a maratás általam kimutatott új hatása valamennyi amorf minta maratása során lejátszódik, csak különböző mértékben.



5.9. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ minták felületének mikroszkópi képei 150 óra hidrogénezés után (100°C, 10 atm). Bal oldalon: hidrogénezés előtt maratott minta, jobb oldalon: maratás nélkül hidrogénezett minta. [s8]

A felület-előkészítés hatása a hidrogénfelvételre

A maratás imént ismertetett, valamint az irodalomban fellelhető, korábban már bemutatott hatásmechanizmusa (a felület feldúsulása a katalitikus hatású ötvözőkben) révén a Mg-alapú minták hidrogénfelvétele jelentősen felgyorsul mind szobahőmérsékleten, mind magasabb hőmérsékleten. Az 5.10. ábra szerint a szobahőmérsékletű hidrogénfelvétel sebessége a legnagyobb mértékben a $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ minta esetében növekszik: a maratott minta hidrogén-felvételi sebessége az alapállapotúhoz (AQ = as-quenched) képest az első 10 percben körülbelül 40-szer gyorsabb, míg a másik két anyag esetében ez az arány csak körülbelül 2,5-szörös. Ez az eredmény összecseng azzal, hogy a felület maratás hatására történő felrepedezését szobahőmérsékleten csak a Pd-tartalmú mintánál tudtam kimutatni, a másik két minta esetében tehát gyengébben játszódik le ez a jelenség.



5.10. ábra: A maratás hatása különböző amorf minták szobahőmérsékleten történő hidrogénfelvétel sebességére [s8]

A mérési eredmény értékeléséhez meg kell jegyezni, hogy a maratott és alapállapotú mintapárok azonos szalagból vannak, így az egyes mintapároknál azonos ellenállás-növekmény azonos hidrogéntartalomnak felel meg. Ennek megfelelően az ellenállások növekedési sebességei (vagyis a görbék meredekségei) azonos normált ellenállásérték mellett a hidrogéntartalmak növekedésével, azaz a hidrogén-abszorpció sebességeivel arányosak.

Az irodalmi eredményekkel összevetve fontos kiemelni, hogy Mg-alapú ötvözeteknél az irodalomban szinte kivétel nélkül az ötvözet (legtöbb esetben por) magas hőmérsékletű, nagy nyomású hidrogénben történő „**aktiválására**” volt szükség. **Az általam készített ötvözetek és alkalmazott felület-előkészítés mellett** erre **nem volt szükség** (a minták szabad levegőn történő kezelése ellenére sem): **a hidrogén-abszorpció** akár **már szobahőmérsékleten** egyértelműen **elindult, a hőmérséklet emelésével pedig jelentősen gyorsult**. 300°C-on végzett többszöri feltöltés esetén pedig nem tapasztaltam a feltöltési sebesség növekedését, vagyis a **minták már az első feltöltéskor megfelelő abszorpciós aktivitást mutattak**.

5.3.2 Hidrogén elnyelés hatására bekövetkező felületi változások

A hidrogénabszorpció szempontjából a minták felületének fontos szerepe a hidrogén megkötése, disszociációjának elősegítése illetve átengedése a minta belsejébe. Szükséges tehát a megfelelő felületi aktivitás kialakítása és biztosítása a hidrogénezés során – kiváltképp a kisebb fajlagos felülettel rendelkező anyagok (szalag, fémszórt réteg, laminátum stb.) esetében. Ennek elérésében fontos szerepe van a minták felületi felrepedezésének:

Az irodalmi összefoglalóban ismertetett eredmények szerint (2.3.5. fejezet) a hidrogénezés során a keletkező hidrid fázis kitágul, így az anyag felrepedezik, folyamatosan új, aktív felületet biztosítva a hidrogén-transzporthoz. Üvegfémek esetén – bár hidrid fázisról nem beszélhetünk – az atomi távolságok növekedése, a minta geometriai méretváltozása elnyelt hidrogén hatására ismert dolog [71]. Ennek során a felület gyűrődik, felrepedezik – új aktív felületet, diffúziós utakat biztosítva a hidrogénabszorpcióhoz. A jelenségről az irodalomban ugyanakkor kevés helyen találunk említést, a hidrogénezett minták felületének mikroszkópi vizsgálatáról pedig csak a [100] irodalomban találunk eredményeket (lásd 2.20. ábra).

A hidrogénezett mintáim esetében ezt a jelenséget fénymikroszkóp segítségével vizsgáltam. Mint arról az 5.3.1. fejezetben írtam: a felület felrepedezését egyes mintáknál már a maratás után megfigyeltem, maratott és hidrogénezett minták esetében azonban az összes amorf szalag felületén látható volt a jelenség. Ellenben a maratás nélkül hidrogénezett mintáknál nem tapasztaltam hasonlót, tehát **a felület felrepedezését és ezáltal a gyorsabb abszorpciót az amorf mintáim esetében a maratás és a szerkezeti relaxáció indítja el (repedések keletkezése), a hidrogénfelvétel hatására történő dilatáció pedig fokozza (repedések tágulása).**

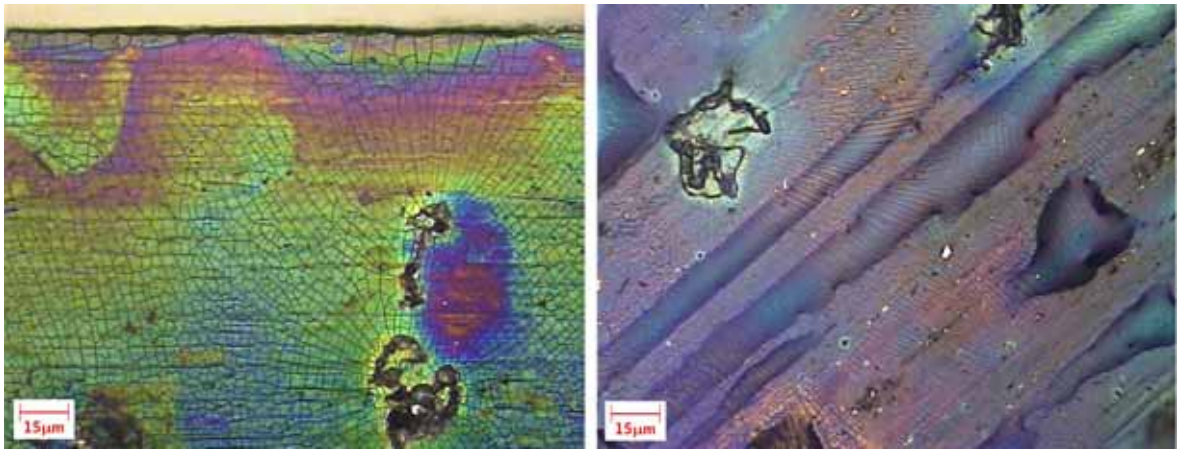
Míg a repedezés keletkezésének szakaszában a repedések csak vékonyan hálózzák be a felületet – követve annak topológiáját, a 2. fázisban ezek a repedések kitágulnak, felnyílnak.

A hidrogénezett minták felületeinek változatossága olyan nagy, hogy minden jellegzetességet nem áll módomban itt bemutatni, azonban néhány jellemző példát kiemelek a következőkben (további mikroszkópi képeket tettem a dolgozatom mellékletébe):

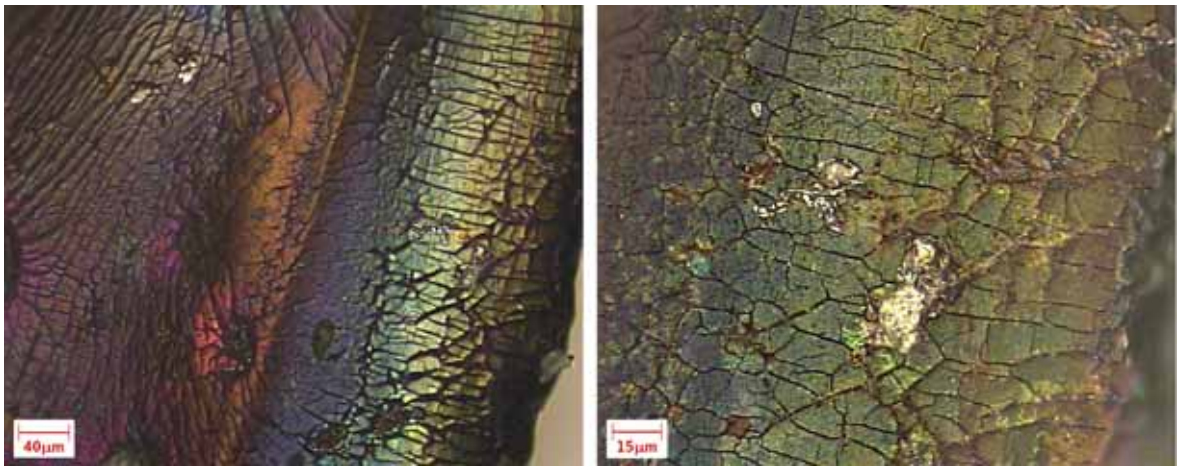
5.11. ábra: A kristályosodási hőmérséklet alatt hidrogénezett minták felülete jellemzően sűrűn, egyenletesen repedezett (a szomszédos repedések távolsága 2-5 µm). Ez az amorf minta egyenletes hidrogénfelvételéből adódó izotróp tágulás eredménye. Ennek során az oldott hidrogén egyenletesen oszlik el a mintában, nincsenek hidridképződésre utaló jelek a repedések környezetében. A repedezettség 100°C-on történő hidrogénezés esetén a legnagyobb mértékű: ekkor ugyanis felgyorsul a szerkezeti relaxáció, ami fokozott felrepedezést idéz elő.

5.12. ábra: Kristályosodási hőmérséklet fölött hidrogénezett minták esetében a repedések tágulása mellett azok „felnyílása” is megfigyelhető, ami a repedések közvetlen környezetében lejátszódó hidridképződés, tágulás eredménye. A meginduló kristályosodás miatt a relaxáció, ezzel együtt a repedezettség mértéke kisebb: 10 µm körüli jellemző repedéstávolsággal.

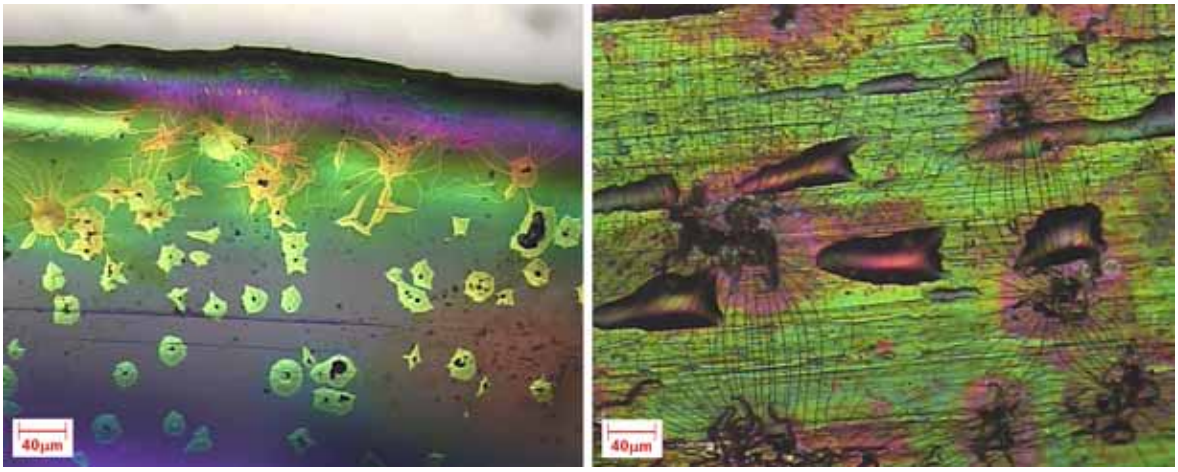
5.13. ábra: Inhomogén hidrogénfelvétel: a felület – vélhetően a kisebb lokális relaxációs hajlam miatt – kevésbé repedezett, így a hidrogénfelvétel a felület aktív „gócpontjaira” korlátozódik. Ezek az EDAX mérések szerint vélhetően Pd-ban ill. V-ban feldúsult helyek. A hidrogénben való lokális feldúsulás, tágulás következtében ezekből a pontokból – mint feszültséggyűjtő helyekről – indul el a felület felrepedezése, ami megnyitja az utat a hidrogén számára a felület további részein is.



5.11. ábra: Sűrű, egyenletes repedezettség – jellemzően 100°C-on végzett hidrogénezés esetén (bal oldalon $MgNi_{17}Pd_3V_3$, jobb oldalon $MgNi_{10}Pd_3$ minta) [s6]



5.12. ábra: Tágulóó, felnyíló repedések az egyenletes hidridképződés és tágulás következtében ($MgNi_{17}Pd_3V_3$ minta 300°C-on hidrogénezve) [s8]

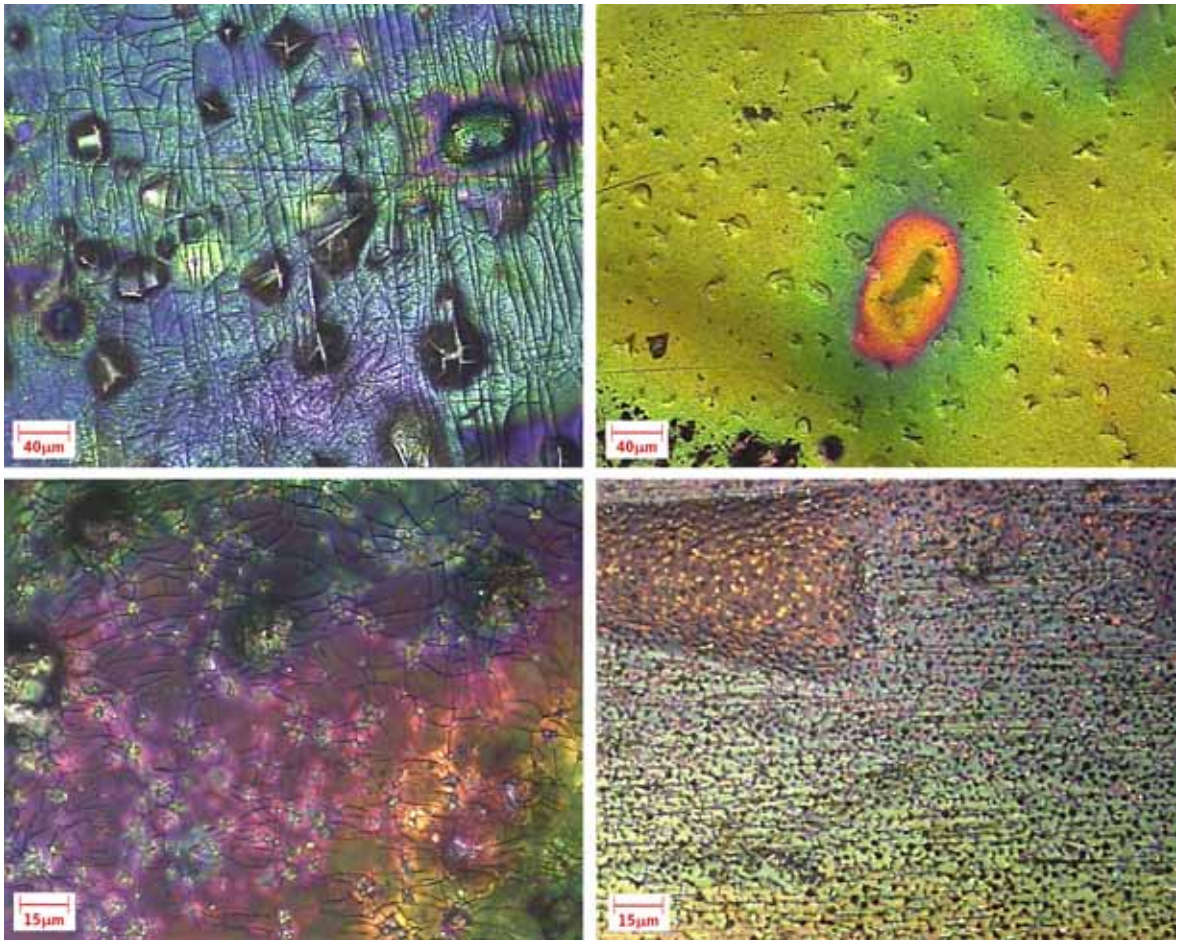


5.13. ábra: Aktív felületi „gócpontok" (EDAX mérés alapján valószínűleg Pd-V-dús helyek), melyek fokozott hidrogénfelvételt mutatnak. A lokális tágulás miatt a repedések ezekből a pontokból indulnak ki. $MgNi_{17}Pd_3V_3$ minta 100°C-on (bal o.) ill. 200°C-on (jobb o.) hidrogénezve. [s8]

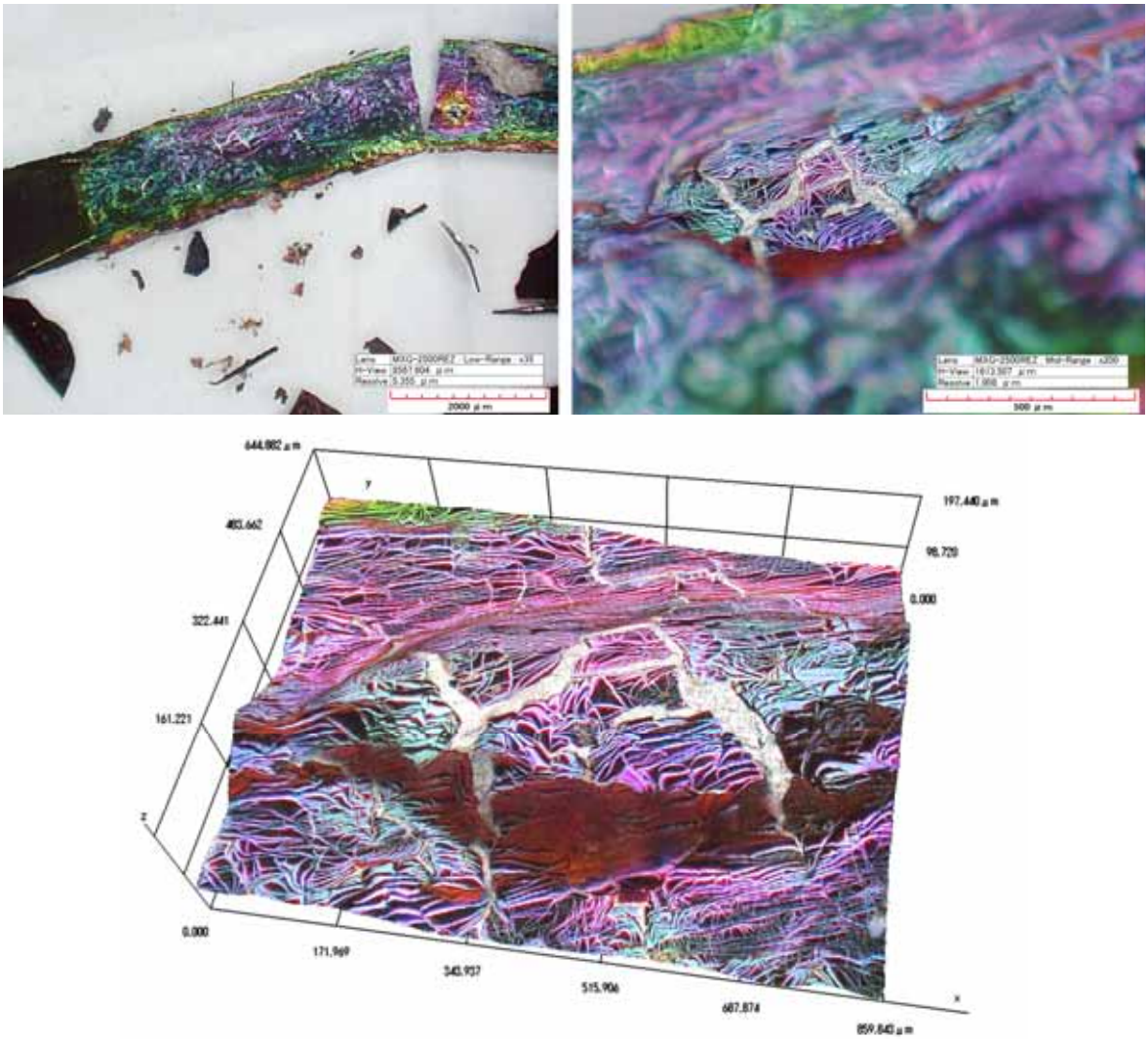
5.14. ábra: A felület egyes részein (vélhetően az 5.13. ábrán látható *aktív hidrogénelnyelő gócpontokon*) kristályosodási hőmérséklet fölött végzett hosszabb hidrogénezés után hidrid fázis képződése figyelhető meg. Ennek az expanziója hatására a felület ezeken a részeken felpúposodik, a repedések mentén „kipattogzik”. A jelenség különböző minták esetében különböző felületi sűrűséggel figyelhető meg: 200°C-on hidrogénezett $MgNi_{10}Pd_3$ minta esetében láthatók ritkább, egymástól 50-100 µm-re elhelyezkedő, 20-40 µm-es kipattogzások (bal felső ábra), míg $MgNi_{17}Pd_3V_3$ szalag felületén egészen sűrű, ~ 3 µm-es távolságban elhelyezkedő, 1-2 µm-es felnyílások figyelhetők meg (jobb alsó ábra).

5.15. ábra: itt a $MgNi_{10}Pd_3$ minta 200°C-on történő hidrogénezése során olyan mértékben telítődött, hogy a keletkezett hidrid fázis a szalagot teljes keresztmetszetében felhullámosította. Ennek eredményeképp a felületi repedések akár 20-30 µm szélességűre tágulnak, a bennük kialakult hidrid fázis jól láthatóvá válik.

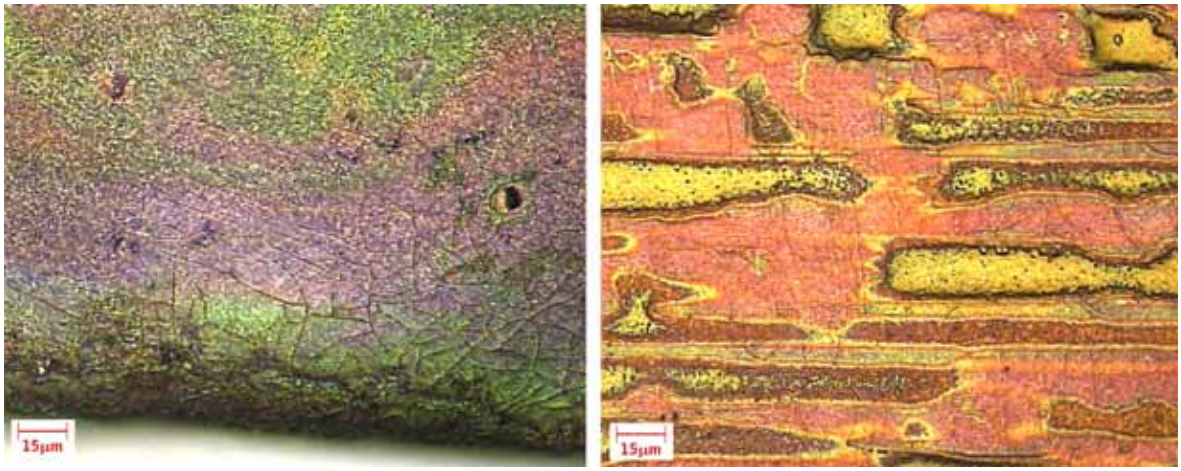
5.16. ábra: A nagy hőmérsékleten hidrogénezett minták kristályosodása optikai mikroszkópi képen is látható – a felület szemcsézetté válik. A repedések továbbra is jelen vannak a felületen, bár megfigyelésük a sűrű tagoltság miatt nehézkes.



5.14. ábra: A felület pontszerű felnyílása, kipattogzása a lokális hidridképződés következtében. $MgNi_{10}Pd_3$ minták 200°C-on hidrogénezve (bal o.) és $MgNi_{17}Pd_3V_3$ minták 300°C-on hidrogénezve (jobb o.). [s8]



5.15. ábra: $MgNi_{10}Pd_3$ 200°C-on hidrogénezett minta felrepedezett, felnyílt felülete és annak 3 dimenziós képe. [s8]



5.16. ábra: A magas hőmérsékleten megindult kristályosodás miatt a felület szemcséssé válik (300°C-on hidrogénezett minták: bal oldalon $MgNi_{10}Pd_3$, jobb oldalon $MgNi_{13}$) [s6]

5.4 Térfogati jelenségek vizsgálata

5.4.1 Hidrogén diffúzió

Egy gyakorlati hidrogéntároló anyag szempontjából fontos a feltöltési-kiürítési idő. Feltételezve a megfelelő felület-előkészítést/felületi aktiválást, a feltöltési idő korlátja a diffúziós idő, amíg a hidrogén a tömbi anyag belsejébe jut. A 2.3.3. fejezet végén tett megállapítások alapján kijelenthető, hogy a hidrogéndiffúzió sebessége – az anyag mikroszerkezetéből adódó telítési mechanizmus függvényében – valamilyen mértékben függ a diffúziós úthossztól (nagyobb úthossz esetén – a kisebb koncentráció-gradiens miatt – a diffúzió lassabb).

NiZrPd fémüveg minta esetében megállapítottam, hogy a hidrogéntelítés – 10 µm nagyságrendű diffúziós utak mellett – az Einstein-összefüggés szerint alakul, vagyis a telítési idő a diffúziós út négyzetével arányos (4.3.4. fejezet). Feltételezhetően az üvegállapotú, Mg-alapú mintáknál is ez az összefüggés érvényes, míg a minták nagyobb hőmérsékleten (200-300°C) bekövetkező kristályosodásával a hidrogén-telítés frontszerű előrehaladása válik dominánssá.

Az Einstein-összefüggés szerint (6) a diffúzió sebesség arányos a diffúziós úttal, míg a frontszerű telítés esetén állandó diffúziósebességgel számolhatunk. A gyakorlatban a két telítési mechanizmus valamilyen kombinációja valósul meg, így kijelenthetjük, hogy a telítési idő függése a diffúziós úttól első fokúnál (lineárisnál) biztosan nagyobb, de legfeljebb másodfokú. Az összefüggés konkrét mértéke nehezen becsülhető, többek között az összetételtől, mikroszerkezettől és a geometriai viszonyoktól is függ.

Összehasonlítva a [80] irodalomban vizsgált finom port, melynek átlagos szemcsemérete 40 nm az általam készített ~30 µm vastag szalagokkal, a jellemző diffúziós úthosszak az esetemben 750-szer hosszabbak. Azonos diffúziós, felületi és környezeti feltételek mellett az elméleti feltöltési idő-többlet a szalagjaim esetében minimum 750, maximum 750^2-szeres. Ezen felül az említett irodalomban az általam alkalmazott 1 MPa hidrogénnyomás helyett 4-szer nagyobb nyomás mellett történt az abszorpció. Összehasonlítva az általam 300°C-on elért ~150 óra nagyságrendű feltöltési időt a [80] irodalomban szereplő ~10 perces idővel, a különbség „mindössze” 900-szoros, vagyis az alacsonyabb nyomás és nagyobb diffúziós úthossz ellenére közel azonos diffúzió-sebességet sikerült elérnem.

Az összehasonlítás még szembetűnőbb 200°C-on történő feltöltés esetén: az említett irodalomban 60 perces feltöltési időt értek el, ezzel szemben nekem kb. 100-szor több idő volt szükséges a telítéshez, vagyis a negyed akkora nyomás és nagyobb diffúziós út ellenére 6-szor gyorsabb diffúziót sikerült elérnem. Ezt részben magyarázza, hogy az irodalomban vizsgált porokat minden esetben „aktiválják” egy magas hőmérsékletű, hosszú hidrogénezéssel [87], így az alacsonyabb hőmérsékletű hidrogénezéseket is az aktiválás során, magas hőmérsékleten átalakult mikroszerkezetű mintán végzik. Ezzel szemben az én esetemben a megfelelő ötvözőkkel és felületi előkészítéssel elért abszorpciós aktivitás mellett nem volt szükség magas hőmérsékletű aktiválásra, így alacsony hőmérsékletű hidrogénezésnél el tudtam kerülni az ezzel járó – hidrogén-diffúzió szempontjából hátrányos – fokozott kristályosodást.

5.4.2 Az ötvözet mikroszerkezetének hatása a hidrogénfelvételre

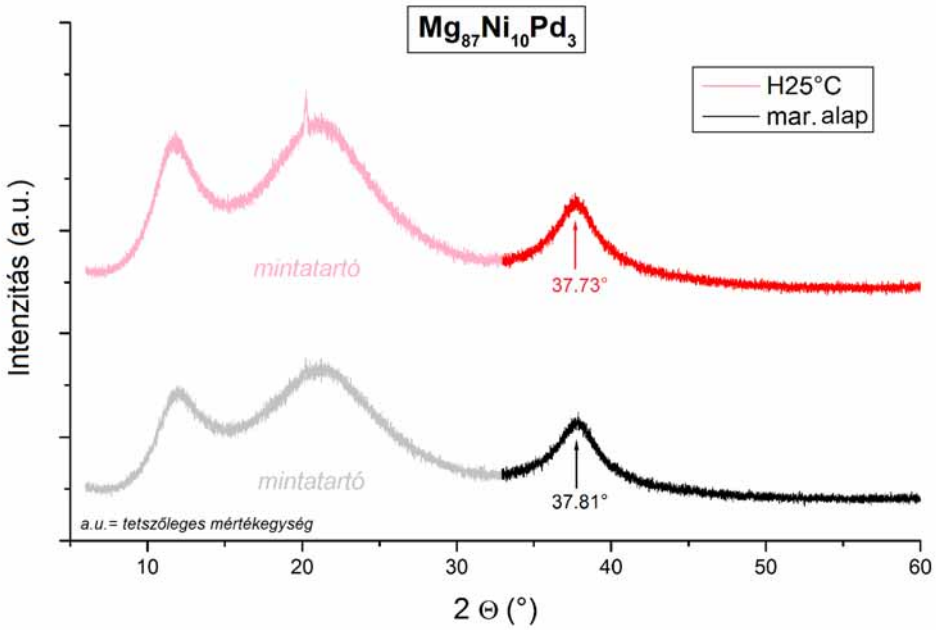
Az előzőekben leírt megfontolások és az 5.2. fejezetben bemutatott eredmények alapján egyértelműen kijelenthető, hogy a vizsgált minták amorf mikroszerkezete kedvező a hidrogénabszorpció szempontjából. A kezdődő kristályosodás ellenére 200°C-on még megfelelően gyors feltöltési sebességet mértem. A hőmérsékletet tovább növelve azonban a kristályosodás olyan mértékűvé válik, ami már az abszorpciót lelassítja, így 300°C-on lassabb hidrogén-feltöltést tudtam elérni, mint 200°C-on (lásd 5.4. ábra). A hidrogénfelvétel lassulásának további oka a kristályosodással járó hidrid fázis kialakulása, ami gátolja a hidrogén-transzportot a minta belseje felé (vö. 2.5.2. fejezet).

5.4.3 Hidrogénabszorpció hatására bekövetkező szerkezeti változások

A hidrogénfelvétel során lejátszódó folyamatokat ellenállásméréssel és röntgenméréssel vizsgáltam maratott $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ és $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ mintákon. A hidrogénezéseket 10 atm nyomás mellett 24 óra hosszan végzetem 25 és 300°C közötti hőmérsékleten. Ezzel párhuzamosan készítettem kontrollmintákat, amelyeket azonos ideig, azonos hőmérsékleten Ar-ban kezeltem, így a két minta közötti eltérések egyértelműen a hidrogén hatására keletkeztek.

Hidrogénezés 25°C-on

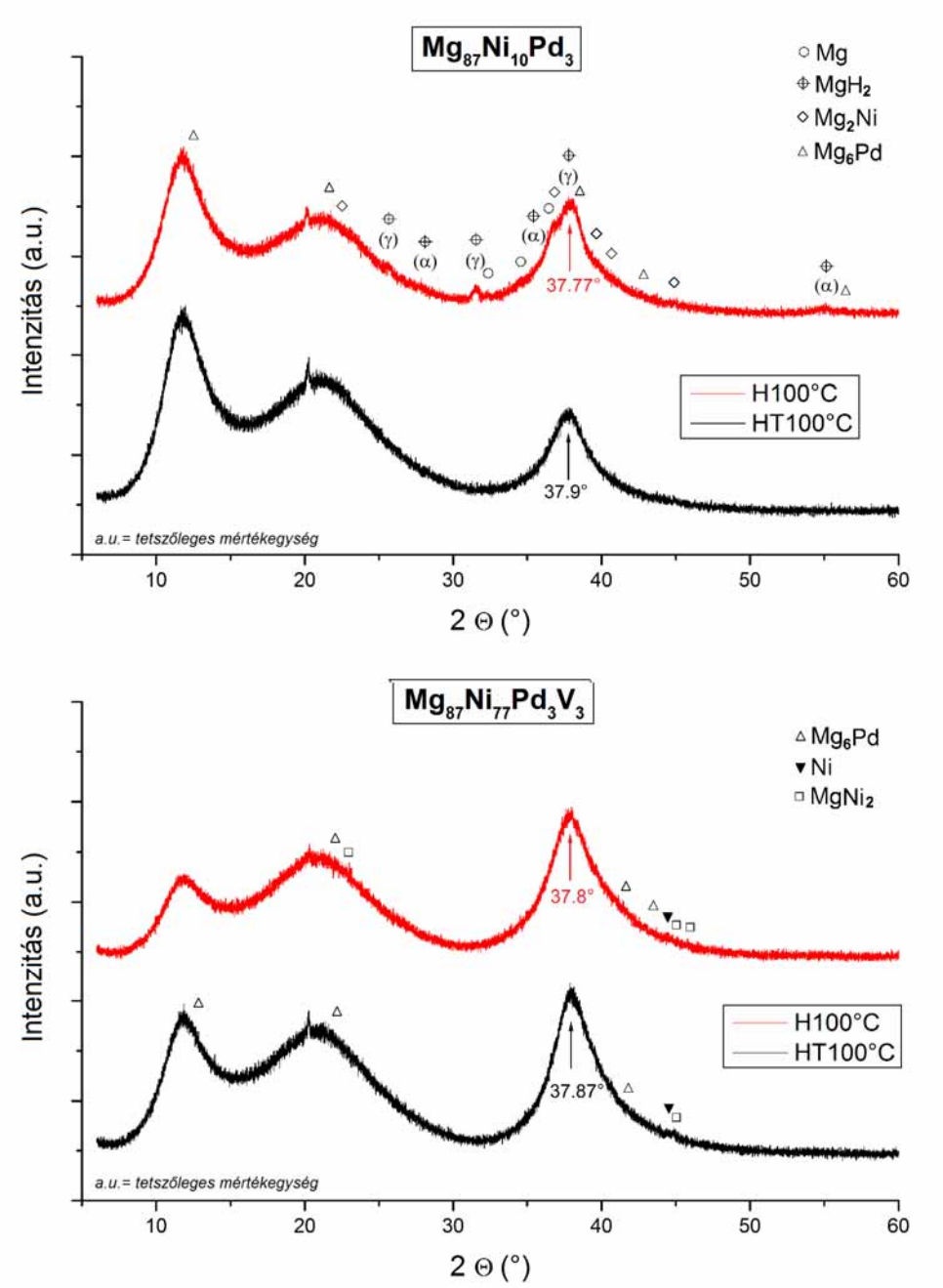
A 25°C-on hidrogénezett illetve kezeletlen (csak maratott) minták mikroszerkezete között domináns különbséget nem tudtam kimutatni, a vizsgált minták röntgenamorfak. Ezen a hőmérsékleten 24 óra hidrogénezés tehát nem okoz mérhető fokú kristályosodást. A FeZr amorf mintáknál megfigyelt amorf intenzitáscsúcs-eltolódás (lásd 4.3.1. fejezet) ugyanakkor a MgNiPd minta esetében kimutatható volt, tehát az elnyelt hidrogén ennél a mintánál is az átlagos atomi távolságok növekedését eredményezte (lásd 5.17. ábra).



5.17. ábra: XRD mérési eredmény: 25°C-on hidrogénezett minta fölül, alapállapotú (maratott) minta alul [s8]

Hidrogénezés 100°C-on

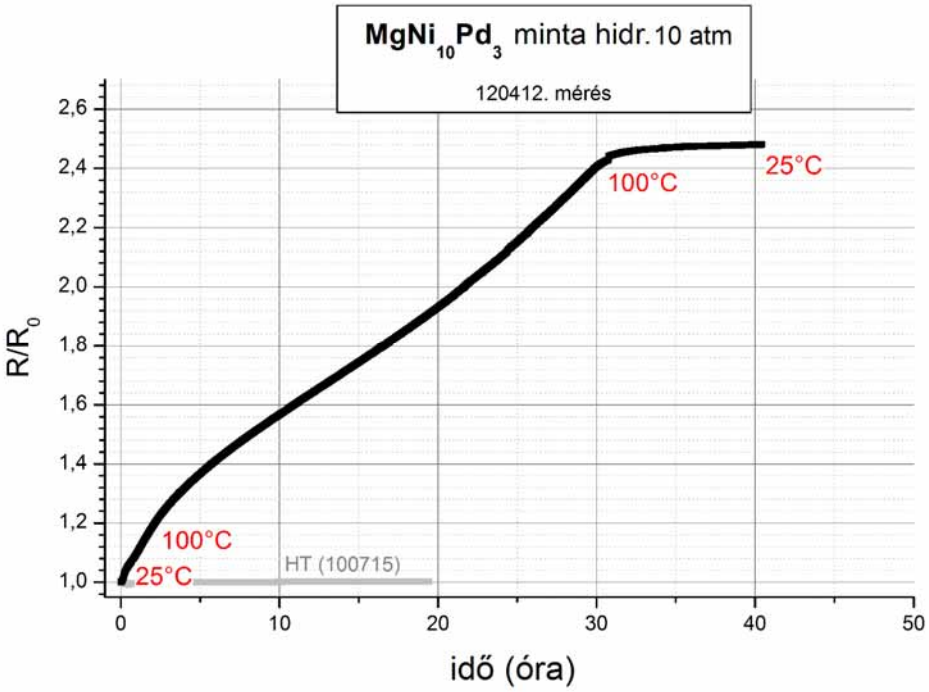
A 100°C-on történő hőkezelés a MgNiPd minta esetében nem okozott kimutatható mértékű kristályosodást, míg a hidrogénezett minta 12,4% kristályos fázist tartalmazott (6,2% MgH_2, 4,1% Mg_2Ni, 1,73% Mg és 0,37% Mg_6Pd). Az amorf intenzitáscsúcs-eltolódás a 100°C-on kezelt mintáknál is megfigyelhető: az alapállapotú szalaghoz képest hőkezelt mintáé jobbra, a kisebb atomi távolságok felé tolódott, míg a hidrogénezett mintáé balra. A hőkezelés során lejátszódott relaxáció tehát a MgNiPd minta esetében is kompaktálódáshoz, a szabad térfogatok csökkenéséhez vezetett, míg az elnyelt hidrogén az átlagos atomi távolságok növekedését okozta. A csúcseltolódás a 100°C-on hidrogénezett minta esetében azonban kisebb, mint a 25°C-on hidrogénezett mintánál, ami a nagyobb hőmérsékleten lejátszódó fokozott szerkezeti relaxáció következménye.



5.18. ábra: XRD mérési eredmény: 100°C-on hidrogénezett (H) és hőkezelt (HT) minták [s8]

A MgNiPdV minta esetében már a hőkezelés is kimutatható kristályosodást indított el 100°C hőmérsékleten – a kristályos fázis mennyisége azonban kevesebb, mint 3%: Ni, Mg_6Pd, Mg_2Ni és $MgNi_2$. Az ugyanilyen hőmérsékleten hidrogénezett minta kristályosodásában nincs számottevő különbség: azonos fázisok jelennek meg körülbelül azonos mennyiségben. A már említett amorf intenzitáscsúcs-eltolódás azonban itt is megfigyelhető mind a hőkezelt mintánál (az alapállapotú mintához képest nagyobb szögek felé), mind a hidrogénezett mintánál (itt a kisebb szögek felé).

Az ellenállásmérés eredménye (5.19. ábra) megerősíti a röntgenvizsgálat eredményeit: a 100°C-on hőkezelt minták ellenállása gyakorlatilag nem változott – ami a mikroszerkezet változatlanságát mutatja. A hidrogénezett minták ellenállása ugyanakkor jelentősen megnőtt az elnyelt hidrogén hatására.

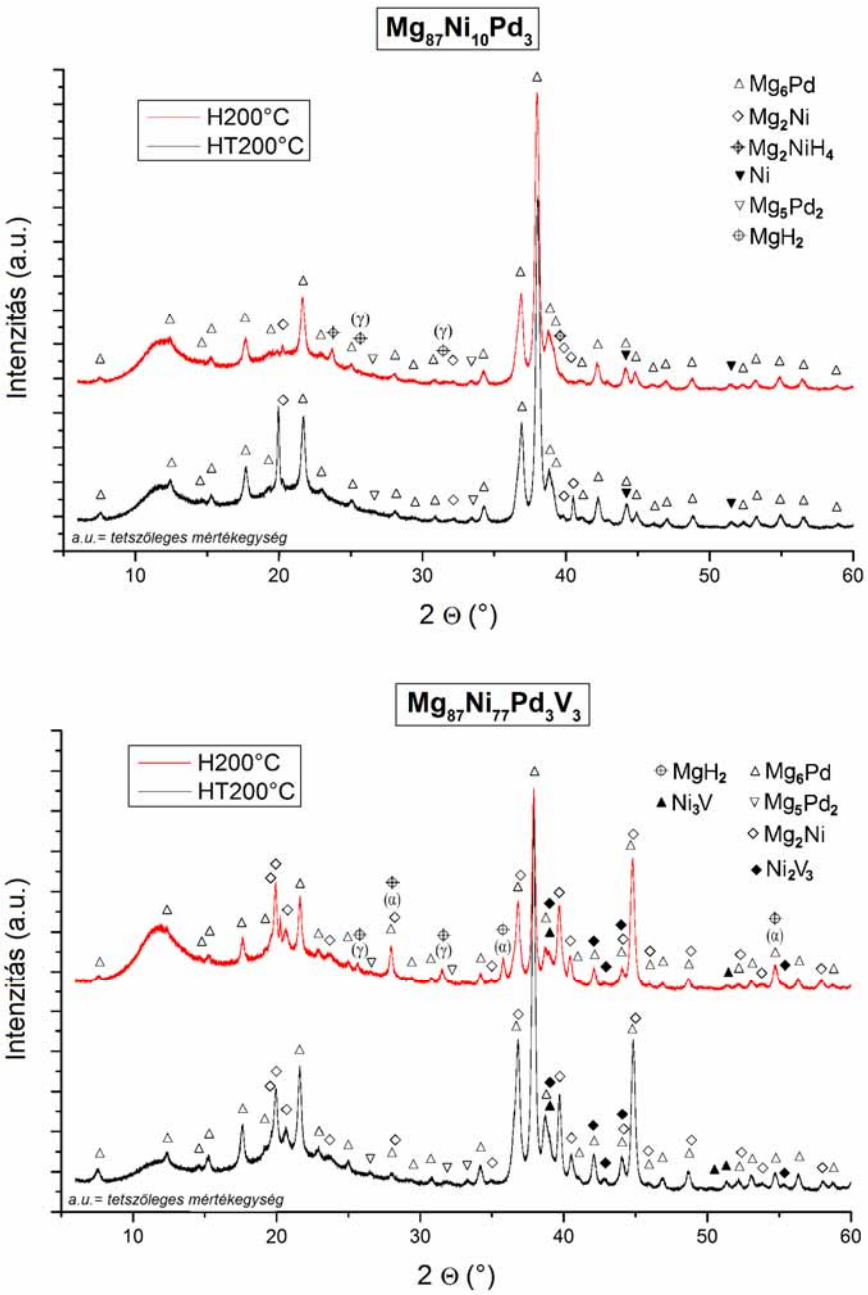


5.19. ábra: MgNiPd minta ellenállása 100°C hidrogénezés és hőkezelés (HT) során [s8]

Magas hőmérsékletű hidrogénezés

200°C-on történt hidrogénezés esetében a vizsgált minták már nagymértékben kristályosodtak: a megmaradt amorf hányad 5-15% között volt az egyes mintáknál.

A 200°C-on hőkezelt MgNiPd minta esetében 14,3% amorf rész maradt meg, a kristályos fázis túlnyomó része Mg_6Pd (76%). Ezen kívül körülbelül 5% Mg_2Ni és 4,7% egyéb fázis (Ni, Mg, Mg_5Pd_2) volt kimutatható. A hidrogénezett minta esetében az amorf rész kevesebb (9,5%), a meghatározó fázis szintén a Mg_6Pd (82%), illetve található benne 4,5% Mg_2NiH_4 valamint 4% egyéb fázis (Mg, MgH_2, Ni, Mg_5Pd_2, MgH_2).

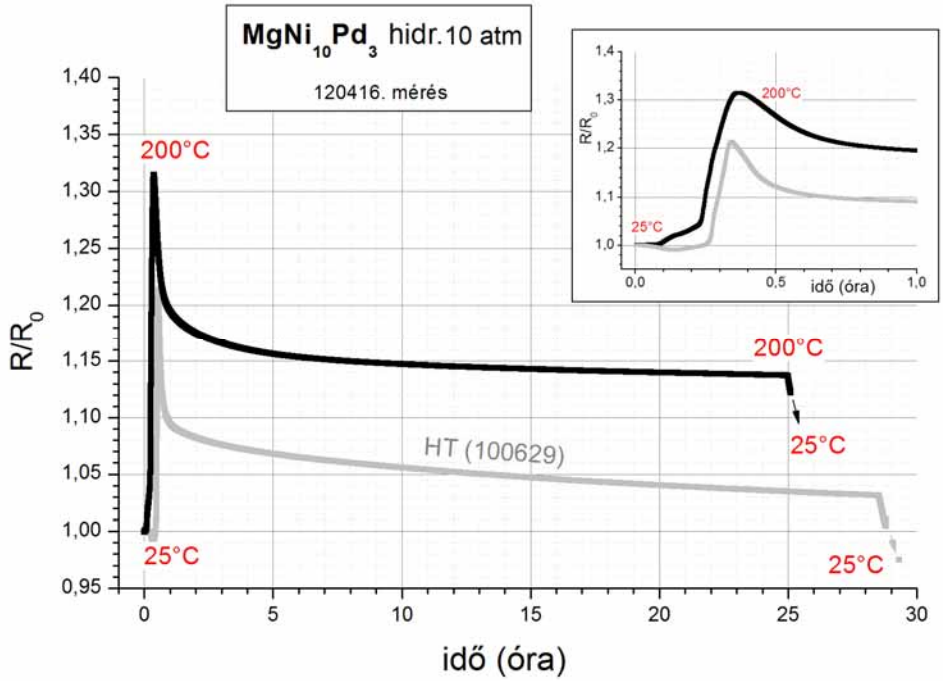


5.20. ábra: XRD mérési eredmény: 200°C-on hidrogénezett (H) és hőkezelt (HT) minták [s8]

A MgNiPdV mintánál az amorf fázis hőkezelés után 6%, hidrogénezés után 5,4%. A főbb kristályos fázisok a hidrogénezett minta esetében: Mg_6Pd (55%), Mg_2Ni (25%), MgH_2 (10%) illetve kb. 5% egyéb fázis (Mg, Ni_3V, Ni_2V_3, Mg_5Pd_2). A kristályos fázisok valamint azok aránya ugyanilyen a hőkezelt minta esetében is – az MgH_2 fázis természetesen ott nincs jelen.

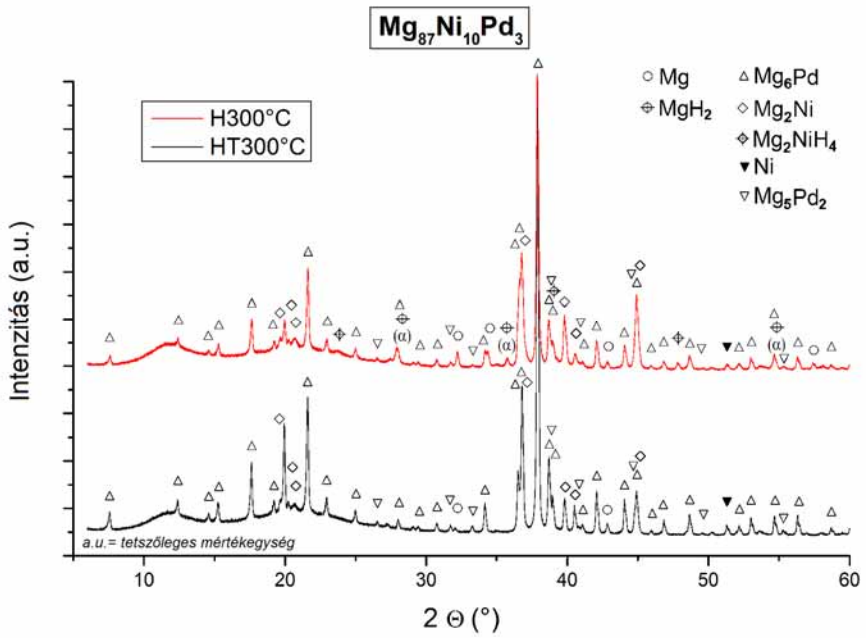
A MgNiPd minta ellenállás-változása (5.21. ábra) alapján látható, hogy mind a hőkezelt, mind a hidrogénezett minta ellenállása jelentősen változik: felfűtés során megnő, hőntartás alatt gyakorlatilag állandósul, majd hűlés során visszaesik. A visszaesés azonban csak körülbelül 5%, ami kis hőfoktényezőre, vagyis alapvetően még amorf jellegre utal. A röntgenmérés eredményével összevetve megállapítható, hogy a 200°C-os hőkezelés után a minta egy amorf mátrixba ágyazott nanokristályos szerkezettel rendelkezik. A hidrogénezett minta ellenállása ugyanilyen jelleget

mutat, tehát alapvetően azonos mikroszerkezettel rendelkezik, ugyanakkor a mérés elejétől kezdve folyamatosan növekvő ellenállástöbblettel rendelkezik, amit az elnyelt hidrogén okoz.



5.21. ábra: MgNiPd minta ellenállása 200°C hidrogénezés és hőkezelés (HT) során [s8]

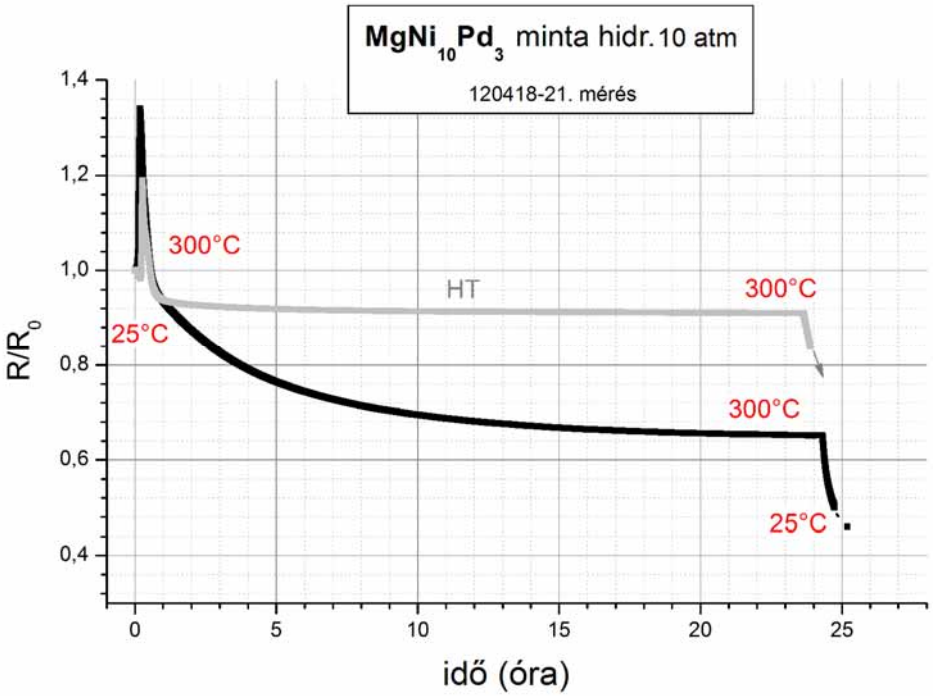
A MgNiPd minta vizsgálatát elvégeztem 300°C-on is, az erről készült XRD eredményt az 5.22. ábra mutatja. Ezeknél a mintáknál az amorf hányad már csak körülbelül 5% (a hőkezelt szalagnál 5,2%, a hidrogénezettnél 4,8%), valamint a keskenyebb csúcsok alapján a krisztallitok mérete is nagyobb. A kristályos fázisok, illetve azok aránya nagyrészt megegyezik a 200°C-on kezelt mintákkal: körülbelül 85% Mg_6Pd, 5% Mg_2Ni, valamint kisebb mennyiségben Ni, Mg_5Pd_2, Mg, továbbá a hidrogénezett mintánál hidrid fázisok (MgH_2 1,2%, Mg_2NiH_4 0,8%) jelennek meg.



5.22. ábra: 300°C-on hőkezelt (HT) és hidrogénezettt (H) MgNiPd minta XRD vizsgálati eredménye [s8]

Ugyanezen minták ellenállása látható az 5.23. ábrán a hőkezelés illetve hidrogénezés során. Az eredmény a röntgenmérés tapasztalatait részben új információkkal egészíti ki: míg a hőkezelt minta ellenállása 300°C-on az eredeti ellenállás kb. 90%-ára áll be, a hidrogénezett mintáé ennél jelentősen kisebb, körülbelül 65%-os értékre csökken. Az XRD mérés szerinti azonos kristályos hányad melletti jelentős ellenállásküllönbség a kristályosodás eltérő mechanizmusából adódhat: míg a hőkezelt mintánál homogén nukleációt feltételezhetünk, a hidrogénben kezelt minta esetében a nukleációt elősegíti az oldott hidrogén (mint azt a FeZr mintánál illetve 100°C-on a MgNiPd mintánál láttuk). Ebből adódhat egy – a hidrogén diffúziós útjai mentén kialakult – összefüggőbb krisztallit-szerkezet, ami kisebb ellenállást eredményez.

Meg kell jegyezni, hogy a hidrogénezett minta lehűlés utáni ellenállása is a gyorshűtött Mg-szalag ellenállásának kb. 3-szorosa, tehát még ez a minta is jelentős – szerkezeti metastabilitásból adódó – entrópia-többlettel rendelkezik.



5.23. ábra: MgNiPd minták ellenállása 300°C-os hidrogénezés és hőkezelés (HT) során [s8]

Szerkezeti változások vizsgálatának összegzése

A különböző hőmérsékleteken hőkezelt és hidrogénezett minták fázis-megoszlását az 5.2. táblázat mutatja. Mindkét minta alapállapotban és 24h szobahőmérsékletű hidrogénezés után is röntgenamorf. **A hidrogénoldódást szobahőmérsékleten az ellenállás-növekedés mindkét minta esetében jelzi, amit a MgNiPd minta esetében az amorf diffrakciós csúcs eltolódása is alátámaszt.**

A MgNiPdV minta 100°C-on – úgy argonban, mint hidrogénben – körülbelül 3%-ban kristályossá válik. A hidrogénben kezelt mintánál hidrid fázis nem mutatható ki, de az amorf csúcs eltolódása (valamint az ellenállás növekedése is) jelzi a hidrogénoldódást. 200°C-on a kristályosság eléri a 94%-ot, a fő fázis a Mg_6Pd, valamint a Mg_2Ni. A hidrogénezett mintában 10% MgH_2 fázis van – ennek nagy része tetragonális (α).

A MgNiPd minta 100°C-on hőkezelés hatására nem kristályosodik (ezt a gyakorlatilag változatlan ellenállása is alátámasztja)**, hidrogén hatására azonban 12% kristályos fázis jelenik meg benne**, aminek több mint fele MgH_2 (nagyrészt ortorombos (γ)). A jelentős ellenállás-növekmény és az amorf intenzitáscsúcs-eltolódás emellett **jelentős oldott hidrogéntartalom**ra utal.

A 200°C-on a hőkezelt mintában 14,3% amorf rész maradt, a hidrogénben kezeltben ennél kb. 5%-kal kevesebb. Utóbbiban a Mg_2NiH_4 hidrid fázis jelenik meg és csak éppen kimutatható mennyiségben a MgH_2 (γ). Ennek következménye, hogy a tiszta Mg_2Ni fázis mennyisége kisebb a hidrogénezett mintában. A 10%-on belüli ellenálláscsökkenés – mind a hőkezelt, mind a hidrogénezett minta esetében – ugyanakkor még mindig alapvetően amorf jellegre utal. Ezek alapján kijelenthető, hogy **az amorf MgNiPd minta 200°C-os hőkezelése/hidrogénezése után egy amorf mátrixban elhelyezkedő nanokristályos mikroszerkezettel rendelkezik, ami – korábbi méréseim szerint – előnyös a hidrogénfelvétel szempontjából**.

A 300°C-on történő kezelés az amorf hányadot 5%-ra csökkenti – a kristályos fázis túlnyomó része itt is a Mg_6Pd. A hidrogénben kezelt mintánál ismét a MgH_2 (α) fázis kerül túlsúlyba a Mg_2NiH_4-gyel szemben. Ebben a mintában egyértelműen több a kristályos Mg mennyisége is, ami alátámasztja, hogy **a hidrogénfelvétel 300°C-on elősegíti a Mg kiválását**. A hidrogénezett minta jelentősen nagyobb ellenállás-csökkenése ugyanakkor a hőkezelt mintához képest stabilabb kristályos szerkezetre (nagyobb krisztallitméretek, összefüggőbb kristályos fázis) utal.

A két minta összehasonlításában az alábbi megállapítások tehetők:

- Mindkét minta esetében a fő kristályos fázis a Mg_6Pd, ami bizonyítja, hogy ez a fázis kiemelt szerepet játszik a kristályosodás kezdeti folyamataiban (klaszterképződés, nukleáció). Ez a tény megerősíti a minták sűrűségének vizsgálata alapján megfogalmazott állítást, miszerint a Mg_6Pd fázis valamilyen módon jelen van az amorf minta elsőrendű atomi környezeteiben (lásd 3.5.3. fejezet).

- A MgNiPd minta termikusan stabilabb, azonban hidrogénelnyelés hatására nagyobb mértékben kristályosodik, mint a MgNiPdV minta.

- A MgNiPdV szalag esetében az egyetlen kivált hidrid fázis a MgH_2, míg a másik mintánál – a hidrogénezési hőmérséklet függvényében különböző arányban – MgH_2 és Mg_2NiH_4 egyaránt képződik.

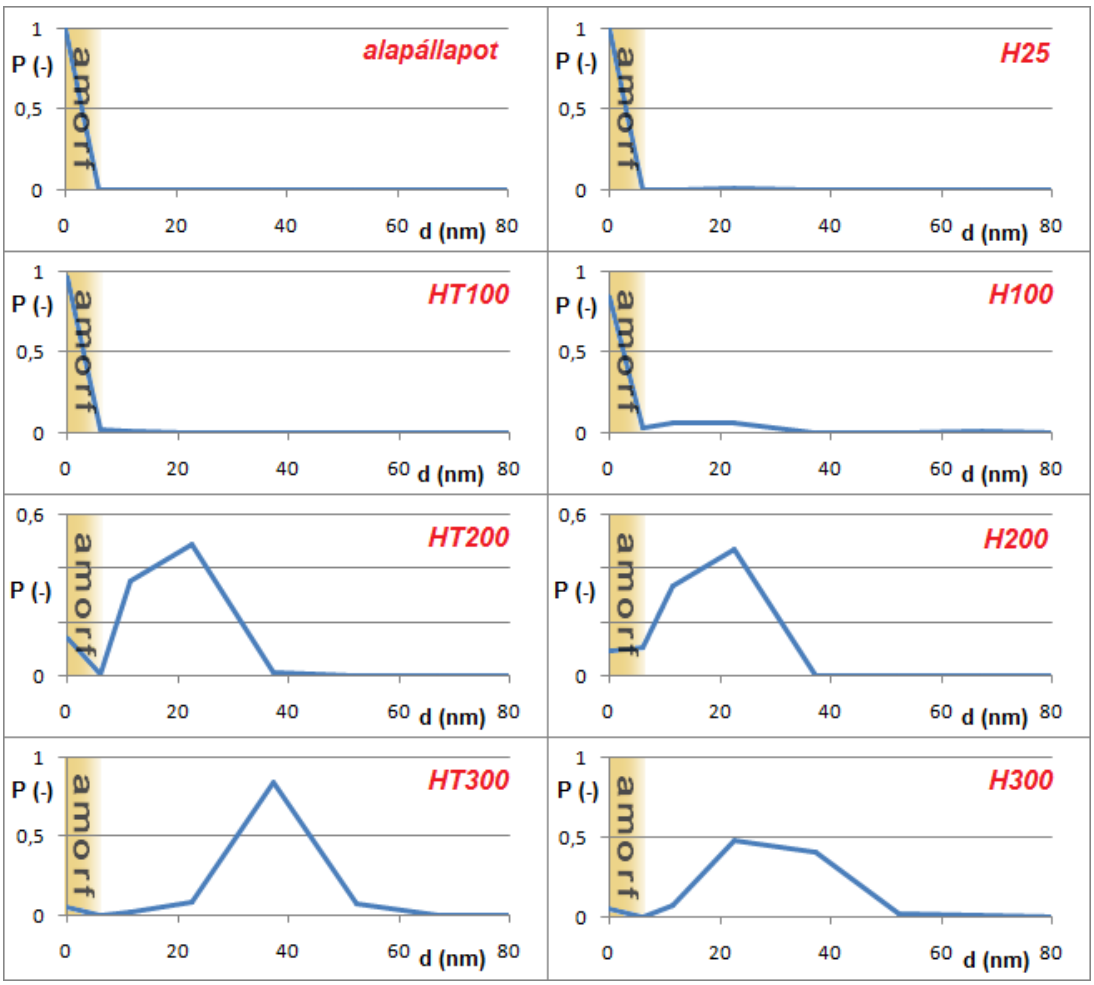
A megfelelő hidrogénezés hőmérséklet megválasztása tekintetében további következtetéseket vonhatunk le: bár a minták **200°C-on** már nagyrészt kristályosak, **a még megmaradó amorf hányad illetve a kisebb átlagos krisztallitméret előnyösebb a hidrogéndiffúzió szempontjából, mint a magasabb hőmérsékleten kezelt minták mikroszerkezete** (ezt támasztja alá az 5.4. ábrán bemutatott mérési eredmény is). A MgNiPd szalag esetében külön ki kell emelni, hogy 200°C-on főként Mg_2NiH_4 fázis keletkezik, ami a 100 illetve 300°C-on nagyobb mennyiségben képződő MgH_2 fázishoz képest kevésbé stabil, így nagyobb mértékű reverzibilitás várható.

5.2. táblázat: Hőkezelt (HT), hidrogénezett (H) és alapállapotú (AQ) minták fázisainak megoszlása

Fázisok	$Mg_{87}Ni_{10}Pd$								$Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$					
	25°C		100°C		200°C		300°C		25°C		100°C		200°C	
	AQ	H	HT	H	HT	H	HT	H	AQ	H	HT	H	HT	H
amorf	100%	100%	100%	87,6%	14,3%	9,5%	5,2%	4,8%	100%	100%	97,2%	97%	6,0%	5,4%
Mg	-	-	-	1,7%	1,8%	1,5%	<1%	1,5%	-	-	-	-	1,2%	1,5%
$MgNi_2$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	<1%	<1%	-	-
Mg_2Ni	-	-	-	4,1%	5,0%	1,2%	6,5%	5,0%	-	-	<1%	<1%	28%	25%
Ni	-	-	-	-	1,6%	<1%	<1%	<1%	-	-	1%	1%		
Ni_3V,Ni_2V_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5%	2,0%
Mg_6Pd	-	-	-	<1%	76%	82%	87%	85%	-	-	<1%	<1%	62%	55,5%
Mg_5Pd_2					1,2%	<1%	<1%	<1%					<1%	<1%
MgH_2	-	-	-	6,2%	-	<1%	-	1,2%	-	-	-	-	-	10%
Mg_2NiH_4	-	-	-	-	-	4,5%	-	0,8%	-	-	-	-	-	-

AQ = alapállapotú, HT = hőkezelt, H = hidrogénezett

A kristályosodás folyamatáról további fontos információt kaphatunk az átlagos krisztallitméretek vizsgálatából. Az 5.24. ábra a MgNiPd minta esetében mutatja az átlagos krisztallitméret-eloszlást különböző hőmérsékletű, 24 órás hőkezelések és hidrogénezések után.



5.24. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ minta átlagos krisztallitméret-eloszlása különböző kezelések után (HT = hőkezelés, H = hidrogénezés, utána a hőmérséklet °C-ban)

Az ábrán jól látható, hogy **100°C**-on csak hidrogénezés hatására képződik kristályos fázis (amint az előzőekben már ismertettem), ennek átlagos krisztallitmérete 5-35 nm közötti. **200°C**-os kezelés hatására a krisztallitok mérettartománya nem változik (20 nm körüli az átlagos krisztallitméret), csupán a kristályos fázis mennyisége nő. Megfigyelhető ugyanakkor, hogy hidrogénezés után számottevő mennyiségű, 5-10 nm közötti szemcseméretű kristályos fázis jelenik meg – szemben a hőkezelt mintával. Ez a mérettartomány ugyanakkor nem egy konkrét fázishoz (pl. hidrid) tartozik. **300°C**-os kezelések hatására az átlagos krisztallitméret körülbelül megduplázódik (40nm körüli), azonban az előzőleg leírt jelenség itt is megfigyelhető: a hidrogénezett minta esetében a kisebb mérettartományba eső, ~20 nm méretű krisztallitok mennyisége jelentősen nagyobb. A magas hőmérsékleten hidrogénezett MgNiPdV minta esetében szintén megfigyeltem ezt a jelenséget.

A hidrogén jelenlétében kristályosodó minták esetében mért kisebb átlagos krisztallitméretek, valamint a nagyobb kristályos hányad egyértelműen alátámasztja, hogy – amint FeZr amorf szalagnál, úgy – **Mg-alapú mintákban is elősegíti az oldott hidrogén a csíraképződést, ezáltal a nagyobb mértékű, de finomabb szemcseméretű kristályosodást.** A jelenséget kihasználva lehetővé válik a szalagok „irányított” kristályosítása, mellyel előnyösebb abszorpciós tulajdonságokkal rendelkező, finomabb szemcsés kristályos minták állíthatók elő.

Összefoglaló

Napjainkban egyre fokozottabb az igény, hogy kiutat találjunk a növekvő (mobil) energiaigény és a fosszilis energiaforrások csökkenő tartalékainak illetve folyamatosan növekvő árának ellentmondásából. A problémát tovább fokozzák a környezetszennyezés egyre kézzelfoghatóbb hatásai, melyekért nagymértékben felelős a közlekedés.

A hidrogén alapú energiaipar ígéretes megoldást kínál – különösen a járműipar számára, ám több kritikus ponton még nem érett meg a világméretű, gazdaságos elterjedésre. Ezek közül a hidrogéntárolás témaköre, melynek egy kis szeletével foglalkoztam kutatásom során. Munkám alapkutatás jellegű, és a témakör óriási volumenéhez képest – a rengeteg kísérleti munka ellenére is – csak néhány apró ponton értem el előremutató eredményeket. Mindezek mellett meg tudtam fogalmazni több olyan következtetést, melyek – további vizsgálatokkal kiegészítve – alkalmasak az abszorpciós hidrogéntárolás hatékonyabbá tételére.

A méréseket gyorshűtött szalagokon, egy erre a célra épített, Sieverts-elvű (volumetrikus) berendezéssel végeztem, mely alkalmas a minták in-situ ellenállásmérésére. Számos kiegészítő vizsgálatot (XRD, DSC, EDAX, optikai mérés, mikroszkópi vizsgálat, precíziós tömegmérés, termofeszültség mérés stb.) is igénybe vettem a minták jellemzőinek meghatározására és a hidrogénezés mikro- és makroszerkezeti hatásainak feltérképezésére.

A Zr-alapú minták klasszikus hidrogéntároló anyagok, melyek vizsgálata során a hidrogéntárolás alapjelenségeivel foglalkoztam: FeZr minták esetében az elnyelt hidrogén hatását a kristályosodás mechanizmusára, NiZr szalagoknál pedig a katalitikus ötvözők szerepét, a mikrokeménység és termofeszültség változását vizsgáltam hidrogénabszorpció során.

A Mg-alapú anyagok ígéretes hidrogén-abszorbensek, melyek alkalmazásának azonban számos nehézsége van. Ezek közül foglalkoztam a felületaktivitás növelésével, katalitikus hatású ötvözők vizsgálatával, illetve a nagy hőmérséklet és az elnyelt hidrogén hatására végbemenő kristályosodási folyamatokkal. Az elérni kívánt célok és az objektív, összehasonlítható eredmények érdekében magam terveztem és készítettem el a vizsgálati mintáimat.

A Mg-alapú ötvözeteknél eddig nem alkalmazott maratási eljárás új hatásmechanizmusát azonosítottam amorf ötvözeteknél, mely egy hatékony módszert kínál az ötvözet felületaktivitásának növelésére. Az irodalomban előforduló, különböző módszerekkel és eredménnyel vizsgált ötvözőket azonos körülmények között vizsgálva meghatároztam azok hidrogénabszorpciót elősegítő, katalitikus hatásának egy objektív sorrendjét. A minták mikroszerkezetének kiemelt hatása van az – abszorpció sebességét legtöbbször korlátozó – hidrogéndiffúzió sebességére. A kérdéskörhöz kapcsolódva meghatároztam az egyes amorf minták termikus stabilitási határát, továbbá részletesen vizsgáltam két kiválasztott minta kristályosodásának mechanizmusát különböző hőmérsékleteken.

Az elért eredmények, valamint a számos további cél alapján mindenképp fontosnak tartom a kutatás folytatását, melynek jelen PhD értekezés így nem lezárása, csupán egy fontos állomása.

Tézisek

A Fe, Zr és Mg-alapú gyorshűtött ötvözetek hidrogénelnyelés hatására bekövetkező felületi és térfogati jelenségeinek vizsgálata során elért eredményeim alapján a következő téziseket fogalmazom meg:

1. Szelektíven maratott minták hidrogénezése alapján meghatároztam a $Ni_{64}Zr_{33}Pd_3$ gyorshűtött fémüveg szalagban a hidrogéndiffúzió mechanizmusát valamint a hidrogén diffúziós együtthatóját. [s5]

2. Melt-spinning eljárással gyorshűtött, HF-ban maratott Mg-alapú ötvözetek gázközegből történő hidrogénezésének ellenállásméréssel történő vizsgálata alapján megállapítottam, hogy

a) a tiszta Mg szobahőmérsékleten 300 óra alatt sem vesz fel kimutatható mennyiségű hidrogént, míg 10 atom% nikkel és 3 atom% átmenetifém ötvözésével a hidrogénfelvétel szobahőmérsékleten – ötvözőtől függően – 2-30 perc után kimutatható. [s6]

b) Azonos körülmények között összehasonlítottam az irodalomban található leggyakoribb ötvözők (Fe, Cu, La, Pd, Cr, V, Co) hatását a gyorshűtött MgNi alapötvözet mikroszerkezeti stabilitására, valamint szobahőmérsékleten történő hidrogénabszorpció-sebességére. [s6]

c) Két technológiai hulladék-ötvözet (*AZ91* – Mg-Al-alapú ötvözet és *mischmetal* – Ce-La-alapú ötvözet) vizsgálata alapján megállapítottam, hogy azok Mg-alapú gyorshűtött szalagok alapanyagaként (AZ91) illetve adalékanyagaként (mischmetal) közvetlenül nem használhatók fel gázközegből való hidrogénezés mellett jó hidrogénabszorpciós tulajdonságokkal rendelkező ötvözetek gyártására. [s6]

3. Kimutattam az elnyelt hidrogén hatását Fe és Mg-alapú gyorshűtött, amorf ötvözetek termikus stabilitására és kristályosodásának mechanizmusára: a hidrogénben hőkezelt minták kristályosodása kisebb hőmérsékleten megindul, mint az Ar-védőgázban kezelt szalagoké:

a) $Fe_{92}Zr_8$ minta esetében a kristályosodás hidrogén hatására már szobahőmérsékleten megindul. 200°C-on hőkezelt és hidrogénezett minták kristályosodásának vizsgálata alapján bizonyítottam, hogy a hidrogén elősegíti a csíraképződés folyamatát, így csökkenti a kristályosodás aktiválási energiáját, megindulásának hőmérsékletét. [s7]

b) $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ amorf ötvözet esetében a kristályosodás már 100°C-on megindul elnyelt hidrogén hatására, míg az azonos hőmérsékleten és ideig hőkezelt minta amorf szerkezetű marad. $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ és $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ amorf minták 200 és 300°C-on végzett hidrogénezése és hőkezelése alapján igazoltam, hogy az elnyelt hidrogén elősegíti a kristálycsírák képződését (növeli a magképzési gyakoriságot), egyben csökkenti a csíranövekedés sebességét. Ezen hatások eredményeképp a kristályosodás mértéke nagyobb, az átlagos krisztallitméretek kisebbek lesznek. [s8]

4. Megfelelően pontos térfogat- és tömegméréssel kimutattam, hogy különböző Mg-alapú amorf ötvözetek sűrűsége függ a megfelelő összetételű egyensúlyi ötvözet fázisviszonyaitól: amennyiben az amorf ötvözet összetétele közelíthető egyensúlyi vegyületfázisokkal, úgy a minta sűrűsége

egyértelműen nagyobb lesz (a vizsgált minták esetében legalább 5%-kal), mint a komponensek sűrűségeinek súlyozott átlaga; ellenkező esetben azzal azonos, vagy kisebb. A megfigyelés alátámasztja a vizsgált Mg-alapú amorf ötvözetekben a klaszterképződés jelenségét illetve a Harris-Curtin-Tenhover-modellel jellemezhető mikroszerkezetet a DRPHS modellel szemben, egyben igazolja, hogy ezen ötvözetek esetében nem érvényesül a Vegard-szabály. [s6]

5. Optikai mikroszkópi vizsgálattal azonosítottam több, hidrogénelnyeléshez kapcsolódó, felülethez köthető folyamatot Mg-alapú amorf gyorshűtött szalagoknál:

a) Amorf minták HF-ban történő maratása következtében tapasztalható felületaktivitás-növekedésének egy új hatásmechanizmusát mutattam ki: a felületi réteg eltávolításával felbomlik a mintába gyorshűtésekor belefagyott feszültségegyensúly, így a szalag relaxációja felgyorsul. Ez mérhető hossz- és keresztirányú alakváltozást okoz, aminek hatására a megmaradt, illetve maratás után újból kiépülő felületi oxidréteg fokozatosan felrepedezik, így a felület aktivitása – hidrogénfelvétel szempontjából – jelentősen növekszik. [s6][s8]

b) Az elnyelt hidrogén hatására a maratás után keletkezett mikrorepedések kitágulnak, további aktív felületet biztosítva a hidrogén-transzport számára. Nagy mennyiségű elnyelt hidrogén hatására hidrid fázis keletkezik, amely a felületet – az addig keletkezett repedések mentén, illetve lokálisan, pontszerűen – felnyitja új, szabad felületeket létrehozva. Optikai mikroszkópi vizsgálattal azonosítottam a nagy hőmérsékleten történő hidrogénezés hatására bekövetkező kristályosodást. [s6]

c) A megfigyelt jelenségek a vizsgált minták abszorpciós tulajdonságait jelentős mértékben befolyásolják, így megállapítottam, hogy az irodalomban elterjedt vizsgálati módszerek mellett (elektronmikroszkópos-, XRD-, DSC mérések stb.) az optikai mikroszkópi vizsgálat is eredményesen használható módszer a Mg-alapú hidrogénabszorbens ötvözetek kvalitatív vizsgálatára. [s6]

6. Meghatároztam a hidrogénezés közbeni (in-situ) ellenállásmérés alkalmazásának lehetőségeit és korlátait Mg-alapú gyorshűtött szalagok vizsgálata során:

a) A mérési eljárással az irodalomban található méréseknél jelentősen érzékenyebb kvalitatív méréseket végeztem a hidrogénfelvétel kezdeti szakaszában, szobahőmérsékleten. [s6]

b) Ellenállásmérés segítségével kimutattam a $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ amorf minta szobahőmérsékletű hidrogénezése során meginduló szerkezetváltozását. [s8]

c) A $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ amorf minta 100-300°C-on végzett hidrogénezése során lejátszódó kristályosodásának folyamatait ellenállásmérés segítségével pontosabban meghatároztam: 100°C-on az XRD méréssel kimutatott kismértékű kristályosodás ellenére a minta ellenállása amorf jelleget mutatott, vagyis a valencia-elektronsáv érdemben nem módosult. 200°C-on a nagyfokú kristályosság (85%) ellenére az ellenállás minimális mértékben változott, ami a krisztallithatárok nagy számára, valamint nem összefüggő kristályos fázisra utal. 300°C-on a csak hőkezelt és a hidrogénezett minta közel azonos mennyiségű kristályos fázisának ellenére a hidrogénezett minta ellenállásának csökkenése 3,5-szöröse a hőkezelt mintáénak, ami a krisztallitok összefüggőbb szerkezetét mutatja.

Köszönetnyilvánítás

Ezúton köszönök meg minden szakmai és egyéb segítséget, amelyet doktori munkám során kaptam:

Elsősorban a BME Járműgyártás és -javítás Tanszékének, mely az alapvető feltételeket és rengeteg további segítséget biztosított munkám során. Külön köszönöm Dr. Takács János tanszékvezető úr személyes támogatását.

Kiemelt köszönetet mondok témavezetőmnek, konzulensemnek: Dr. Lovas Antalnak, aki kutatómunkám első lépésétől kezdve mellettem állt szakmai-szellemi támogatásával. Köszönöm Dr. Markovits Tamásnak, hogy témavezetőm volt a doktorjelölti ösztöndíjam időszakában.

Köszönöm Balla Sándor kollégámnak, hogy kutatásom első szakaszában támogatott, valamint a sikeres együttműködést, mely során megterveztük és megépítettük a méréseinkhez használt egyedi hidrogénező berendezést.

Balogh István, az MTA Wigner Fizikai Kutatóintézet (volt KFKI SZFKI) munkatársa a magnézium alapú ötvözetek elkészítésében nyújtott odaadó segítséget, melyért ezúton is hálás köszönetet mondok.

A kutatásom során szükségessé vált vizsgálatok elvégzéséhez szakmai segítséget kaptam, melyért köszönetet mondok Dr. Cziráki Ágnesnek (XRD mérések), Dr. Kamasa Pawelnek (DSC mérések) és Portkó Mihálynak (EDAX mérés). Köszönöm a Hirox Inc. segítségét a háromdimenziós mikroszkópi képek elkészítéséért.

A doktori kutatáshoz kapcsolódó publikációk

8.1 Folyóiratcikkek

[s1] B. Vehovszky, S. Balla: *The Effect of Hydrogen Charging and Discharging in Zr(Ni,Pd,Pt,Cu) Glasses*, Materials Engineering Vol. 15/2a, pp. 1-6, ISSN 1335-0803, Žilina, 2008.

[s2] S. Balla, B. Vehovszky, A. Bárdos, M. Koval'aková: *The study of H-absorption-desorption Process in $Ni_{67-X}M_XZr_{33}$ Glassy Alloys Monitored by in-situ Resistance Measurements*, Journal of Physics: Conference Series vol.144, 012012 (doi: 10.1088/1742-6596/144/1/012012), ISSN 1742-6596, 2009.

[s3] B. Vehovszky, S. Balla: *Resistometric and Volumetric Monitoring of Hydrogen-Absorption-Desorption Processes in Ni-Zr Based Metallic Glasses*, Journal of Machine Manufacturing Vol. XLIX. Issue E3-E5, pp. 35-38, HU ISSN 0016-8580, Budapest, 2009.

[s4] J. Kovac, B. Vehovszky, L. Novak, A. Lovas: *Viscous Phenomena in Magnetic and Thermal Properties of Fe-Ni Based Glasses Induced by Cryo-treatments*, IEEE Transaction on Magnetics Vol. 46, Issue 2. pp. 353-356, ISSN 0018-9464, 2010 (Impact Factor 1.052).

[s5] B. Vehovszky, S. Balla: *Effect of Surface and Bulk Properties on Hydrogen Absorption and Desorption in NiZr Metallic Glasses*, International Journal of Applied Mechanics and Engineering, Vol. 15, pp. 463-468. ISSN 1425-1655, 2010.

[s6] B. Vehovszky: *Preparation and Basic Examination of Mg-based Hydrogen Absorbing Alloys*, Perner's Contacts, Volume VI, Special Issue 2, pp. 203-220, ISSN 1801-674X, 2011.

[s7] B. Vehovszky, P. Kamasa, J. Kovác, Zs. Fogarassy: *Complex Study of H-induced Structural Rearrangements in FeZr Glasses*, Materials Science Forum Special Issue, ISSN 0255-5476, Várható megjelenés: 2012. október.

[s8] B. Vehovszky, Á. Cziráki: *Investigation of Surface and Bulk Processes in Mg-based Alloys during Hydrogen Absorption*, Materials Engineering, ISSN 1338-6174, Várható megjelenés: 2012. szeptember.

8.2 Konferencia előadások

[k1] *The Effect of Hydrogen Charging and Discharging in Zr(Ni,Pd,Pt,Cu) Glasses* – előadás, 25th International Colloquium on Advanced Manufacturing and Repairing Technologies in Vehicle Industry, május 26-28, Žilina, Szlovákia, 2008.

[k2] S. Balla, B. Vehovszky, A. Bárdos, M. Koval'aková: *The study of H-absorption-desorption Process in* $Ni_{67-X}M_XZr_{33}$ *Glassy Alloys Monitored by in-situ Resistance Measurements*, The 13th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (poster), 24–29 August 2008, Dresden, Germany

[k3] *Resistometric and Volumetric Monitoring of Hydrogen-Absorption-Desorption Processes in Ni-Zr Based Metallic Glasses* – előadás, 26th International Colloquium on Advanced Manufacturing and Repairing Technologies in Vehicle Industry, május 28-30, Balatonfüred, Magyarország, 2009.

[k4] *Hidrogén, mint alternatív hajtóanyag, a hidrogéntárolás problémája, és egy lehetséges megoldás* – előadás az *Innováció és Fenntartható Felszíni Közlekedés (IFFK)* c. konferencián, szeptember 3-5, Budapest, Magyarország, 2009.

[k5] *Effect of Surface and Bulk Properties on Hydrogen Absorption and Desorption in NiZr Metallic Glasses* – előadás, 27th International Colloquium on Advanced Manufacturing and Repairing Technologies in Vehicle Industry, május 19-21, Łagów, Lengyelország, 2010.

[k6] *Complex Study of H-induced Structural Rearrangements in Fe-Zr Glasses* – CSMAG'10 14th Czech and Slovak Conference on Magnetism (poster), 6-9. July, 2010, Kassa, Szlovákia.

[k7] *Preparation and Basic Examination of Mg-based Hydrogen Absorbing Alloys* – előadás, 28th International Colloquium on Advanced Manufacturing and Repairing Technologies in Vehicle Industry, május 25-27, Svitavy, Cseh köztársaság, 2011.

[k8] *Complex Study of H-induced Structural Rearrangements in FeZr Glasses* – VIII. Országos Anyagtudományi Konferencia, Balatonfüred (poszter), október 9-11, 2011.

[k9] *Investigation of Hydrogen Absorption Process in Mg-based Melt-spun Alloys* – előadás, 29th International Colloquium on Advanced Manufacturing and Repairing Technologies in Vehicle Industry, május 21-23, Terchová, Szlovákia, 2012.

Felhasznált irodalom

[1] Garaguly József: *Hidrogén abszorpció-deszorpció vizsgálata amorf ötvözetekben, in-situ ellenállásmérésekke*l, Doktori Értekezés, BME Közlekedésmérnöki Kar, MTA Szilárdtestfizikai és Optikai Kutató Intézet, Budapest, 1998.

[2] R. Wiswall: *Hydrogen storage in metals*, Hydrogen in Metals II: Application oriented properties, Topics in Applied Physics, Vol. 29, Springer Verlag, ISBN-13 978-3540088837, 1978.

[3] P. Dantzer: *Metal-hydride technology: a critical review*, Hydrogen in Metals III: Properties and Applications, Topics in Applied Physics Vol 73. Springer Verlag, ISSN 0303-4216, 1996.

[4] http://en.wikipedia.org/wiki/Rechargeable_battery (letöltve: 2011.02.17.)

[5] J.D. Fast: *Interaction of Metals and Gases* Vol. 1. Thermodynamics and Phase Relations, Philips Technical Library, 1965.

[6] Yuh Fukai: *The Metal-Hydrogen System: Basic Bulk Properties*, Springer-Verlag Series in Materila Science 1993.

[7] M.Pozzo, D.Alfè: *Hydrogen dissociation and diffusion on transition metal (= Ti, Zr, V, Fe, Ru, Co, Rh, Ni, Pd, Cu, Ag)-doped Mg(0001) surface*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34. pp. 1922-1930, ISSN 0360-3199, 2009.

[8] I.P.Jain, Chhagan Lal, Ankur Jain: *Hydrogen storage in Mg: A most promising material*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 35. pp. 5133-5144, ISSN 0360-3199, 2010.

[9] Myoung Youp Song, Sung Nam Kwon, Jong-Soo Bae, Seong-Hyeon Hong: *Hydrogen-storage properties of Mg-23.5Ni-(0 and5)Cu prepared by melt spinning and crystallization heat treatment*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 33. pp. 1711-1718, ISSN 0360-3199, 2008.

[10] Huaiyu Shao, Kohta Asano, Hirotoshi Enoki, Etsuo Akiba: *Fabrication and hydrogen storage property study of nanostructured Mg-Ni-B ternary alloys*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 479 pp. 409-413, ISSN 0925-8388, 2009.

[11] Nobuhiko Takeichi, Koji Tanaka, Hideaki Tanaka, Tamotsu T. Ueda, Yoshihisa Kamiya, Makoto Tsukahara, Hiroshi Miyamura, Shiomi Kikuchi: *Hydrogen storage properties of Mg/Cu and Mg/Pd laminate composites and metallographic structure*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 446-447 pp. 543-548, ISSN 0925-8388, 2007.

[12] Myoung Youp Song, Chang-Dong Yim, Sung Nam Kwon, Jong-Soo Bae, Seong-Hyeon Hong: *Preparation of Mg-23.5Ni-10(Cu or La) hydrogen-storage alloys by melt spinning and crystallization heat treatment*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 33 pp. 87-92, ISSN 0360-3199, 2008.

[13] Hao Gu, Yunfeng Zhu, Liquan Li: *Hydrogen storage properties of Mg-30wt.% $LaNi_5$ composite prepared by hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling (HCS + MM)*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34. pp. 1405-1410, ISSN 0360-3199, 2009.

[14] C.X. Shang,M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo: *Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH_2+M) systems (M=Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 29. pp. 73-80, ISSN 0360-3199, 2004.

[15] http://www.chem.science.unideb.hu/Oktatas/XX20/XX20nemfem1.pdf (letöltve: 2011.02.21.)

[16] KHJ. Buschow, PCP. Bouten, R. Miedema, Reports on Progress in Physics, pp. 45-937, 1982.

[17] F. D. Manchester and D. Khatamian: *Mechanis for activation of intermetallic hydrogen absorbers*, Material Science Forum, Vol. 31 pp. 261-296, ISSN 0255-5476, 1988.

[18] L. Zaluski, A.Zaluska, P.Tessier, J.O.Ström-Olsen, R.Schulz: *Catalytic effect of Pd on hydrogen absorption in mechanically alloyed Mg_2Ni, $LaNi_5$ and FeTi*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 217 pp. 295-300, ISSN 0925-8388, 1995.

[19] Kazuhide Tanaka, Yoshisada Kanda, Masaki Furuhashi, Katsushi Saito, Kotaro Kuroda, Hiroyasu Saka: *Improvement of hydrogen storage properties of melt-spun Mg-Ni-RE alloys by nanocrystallisation*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 293-295 pp. 521-525, ISSN 0925-8388, 1999.

[20] Jean-Louis Soubeyroux, Sylvain Puech, Jean-Jacques Blandin: *Synthesis of new Mg-based bulk metallic glasses with high glass forming ability*, Materials Science and Engineering Vol. 449–451 pp. 253–256, 2007.

[21] International Magnesium association (http://www.intlmag.org/phys20.html, letöltve: 2011.02.22.)

[22] G.Y. Liang, D.C. Wu, Lu Li, L.J. Hu: *A discussion on decay of discharge capacity for amorphous Mg-Ni-Nd hydrogen storage alloy*, Journal of Power Sources Vol. 186 pp. 528-531, 2009.

[23] Gil-Jae Lee, Jae Hyeok Shima,Young Whan Choa, Kyung Sub Lee: *Reversible hydrogen storage in $NaAlH_4$ catalyzed with lanthanide oxides*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 32 pp. 1911-1915, ISSN 0360-3199, 2007.

[24] T.Z. Si, Q.A. Zhang, G. Pang, D.M. Liu, N. Liu: *Structural characteristics and hydrogen storage properties of $Ca_{3.0-x}Mg_xNi_9$ (x = 0.5, 1.0, 1.5 and 2.0) alloys*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34 pp. 1483-1488, ISSN 0360-3199, 2009.

[25] T. Kuriiwa, T. Tamura, T. Amemiya, T. Fuda, A. Kamegawa, H. Takamura, M. Okada: *New V-based alloys with high protium absorption and desorption capacity*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 293–295 pp. 433–436, ISSN 0925-8388, 1999.

[26] J. Huot, H. Hayakawa, E. Akiba: *Preparation of the hydrides Mg_2FeH_6 and Mg_2CoH_5 by mechanical alloying followed by sintering*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 24 pp. 164-167, ISSN 0925-8388, 1997.

[27] Huaiyu Shao, Kohta Asano, Hirotoshi Enoki and Etsuo Akiba: *Fabrication, hydrogen storage properties and mechanistic study of nanostructured $Mg_{50}Co_{50}$ body-centered cubic alloy*, Scripta Materialia Vol. 60 pp. 818–821, 2009.

[28] J.C. Crivello, T. Nobuki, T. Kuji: *Improvement of Mg–Al alloys for hydrogen storage applications*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34 pp. 1937-1943, ISSN 0360-3199, 2009.

[29] Yu Xuebin, Wu Zu, Huang Taizhong, Cheng jinzhou, Xia Baojia, Xu Naixin: *Activation performance of $TiMn_{1.25}Cr_{0.25}$ hydrogen storage alloy with various particle sizes*, Materials Chemistry and Physics Vol. 83 pp. 1-6, 2004.

[30] J.A. Puszkiel and F.C. Gennari: *Reversible hydrogen storage in metal-doped Mg–$LiBH_4$ composites*, Scripta Materialia Vol. 60 pp. 667–670, 2009.

[31] He Miao,Yongfeng Liu,Yan Lin, Dan Zhu, Lei Jiang, Hongge Pan: *A study on the microstructures and electrochemical properties of $La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.45-x}Cr_xCo_{0.75}Mn_{0.1}Al_{0.2}$ (x=0.00-0.20) hydrogen storage electrode alloys*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 33 pp. 134 – 140, ISSN 0360-3199, 2008.

[32] J.F. Mao, X.B. Yu, Z.P. Guo, H.K. Liu, Z. Wu, J. Ni: *Enhanced hydrogen storage performances of $NaBH_4$–MgH_2 system*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 479 pp. 619–623, ISSN 0925-8388, 2009.

[33] O. Gutfleisch, S. Dal Toè, M. Herrich, A. Handstein, A. Pratt: *Hydrogen sorption properties of Mg–1 wt.% Ni–0.2 wt.% Pd prepared by reactive milling*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 404–406 pp. 413–416, ISSN 0925-8388, 2005.

[34] http://hu.wikipedia.org/wiki/Magnézium (letöltve: 2011.03.07.)

[35] Fodor Árpád: *AlMgSi1 ötvözet intenzív képlékenyalakítása*, PhD értekezés, BME Anyagtudomány és Technológia Tanszék, 2008.

[36] C. Milanese, A. Girella, S. Garroni, G. Bruni, V. Berbenni, P. Matteazzi, A. Marini: *Effect of C (graphite) doping on the H_2 sorption performance of the Mg–Ni storage system*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 35 pp. 1285-1295, ISSN 0360-3199, 2010.

[37] Myoung Youp Song, Sung Nam Kwon, Jong-Soo Bae, Seong-Hyeon Hong: *Hydrogen-storage properties of melt spun Mg–23.5 wt%Ni milled with nano Nb_2O_5*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 478 pp. 501–506, ISSN 0925-8388, 2009.

[38] Siarhei Kalinichenka, Lars Röntzsch, Bernd Kieback: *Structural and hydrogen storage properties of melt-spun Mg–Ni–Y alloys*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34 pp. 7749–7755, ISSN 0360-3199, 2009.

[39] S. Balla, A. Bárdos, A. Lovas: *The relation between the criteria of glassy phase formation and the Hume-Rothery rules*, 23rd International Colloquium of Advanced Manufacturing and Repair Technologies in Vehicle Industry, May 10-12, Kollm, Germany, 2006.

[40] http://www.metall.com.cn/cemm.htm, letöltve: 2011.02.24.

[41] K. Máthis, J. Gubicza, N.H. Nam: *Microstructure and mechanical behavior of AZ91 Mg alloy processed by equal channel angular pressing*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 394. pp. 194–199, ISSN 0925-8388, 2005.

[42] http://metal.elte.hu/~phexp/doc/fgm/e10s1.htm (letöltve: 2011.03.02.)

[43] Sumiaki Nakano, Shin-ichi Yamaura, Sakae Uchinashi, Hisamichi Kimura, Akihisa Inoue: *Effect of hydrogen on the electrical resistance of melt-spun $Mg_{90}Pd_{10}$ amorphous alloy*, Sensors and Actuators Vol. B 104, pp. 75-79, 2005.

[44] http://www.webelements.com/compounds/magnesium/magnesium_dihydride.html (letöltve: 2011.03.07.)

[45] R.V. Denys, A.B.Riabov, J.P. Maehlen, M.V. Lototsky, J.K. Solberg, V.A. Yartys: *In situ synchrotron X-ray diffraction studies of hydrogen desorption and absorption properties of Mg and Mg–Mm–Ni after reactive ball milling in hydrogen*, Acta Materialia Vol. 57, pp. 3989-4000, ISSN 1359-6454, 2009.

[46] A. Borgschulte, M. Bielmann, A. Züttel, G. Barkhordarian, M. Dornheim, R. Bormann: *Hydrogen dissociation on oxide covered MgH_2 by catalytically active vacancies*, Applied Surface Science Vol. 254, pp. 2377-2384, ISSN 0169-4332, 2008.

[47] http://en.wikipedia.org/wiki/Abundance_of_elements_in_Earth's_crust (letöltve: 2011. máj. 17.)

[48] Dőry Zsófia: *Hidrogéntechnológia alkalmazása szélerőmű energiatermeléséhez*, TDK dolgozat, BME Gépészmérnöki Kar, Energetikai Gépek és Rendszerek Tanszék, 2008.

[49] http://www.mernokbazis.hu/cikkek/utban-az-olcsobb-hidrogen-eloallitas-fele (letöltve: 2011. december 26.)

[50] http://www.mernokbazis.hu/cikkek/uj-technologia-csokkenheti-a-hidrogen-eloallitas-koltsegeit (letöltve: 2011. december 26.)

[51] http://www.mernokbazis.hu/cikkek/hidrogen-eloallitas-biomasszabol (letöltve: 2011. december 26.)

[52] http://www.mernokbazis.hu/cikkek/környezetbarát-hidrogén (letöltve: 2011. december 26.)

[53] Louis Schlapbach: *Hydrogen-fuelled vehicles*, Nature Vol. 460, pp. 809-811, 2009.

[54] Louis Schlapbach, Andreas Züttel: *Hydrogen-storage materials for mobile applications*, Nature Vol. 414, pp. 353-358, 2001.

[55] http://www.storhy.net/finalevent/docs/C/Pressure-P11%20700%20bar%20H2%20Storage%20System%20as%20Removable%20Rack.pdf (letöltve: 2011. december 26.)

[56] http://www.hydrogencarsnow.com/blog2/index.php/hydrogen-fuel-storage/bmw-hydrogen-7-cryo-compression-for-hydrogen-storage/ (letöltve: 2011. december 26.)

[57] C. C. Ahn, Y. Ye, B. V. Ratnakumar, C. Witham, R. C. Bowman, B. Fultz: *Hydrogen desorption and adsorption measurements on graphite nanofibers*, ppl. Phys. Lett. Vol. 73, 3378, 1998.

[58] http://hydrogencomponents.com/hydride.html (letöltve: 2011. december 26.)

[59] http://www1.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/32405b27.pdf (letöltve: 2011. december 26.)

[60] http://www.hbank.com.tw/fc/3300.html (letöltve: 2011. december 26.)

[61] http://www.vezess.hu/evautoja/hidrogenauto_hyundaitol/33985/ (letöltve: 2011. december 26.)

[62] J.H. Harris, W.A. Curtin, M.A. Tenhover: *Universal features of hydrogen absorption in amorphous transition-metal alloys*, Phys. Rev. B, 36, pp. 5784-5797, 1987.

[63] Daisuke Kyoi, Toyoto Sato, Ewa Rönnebro, Naoyuki Kitamura, Atsushi Uedac, Mikio Ito, Shigeru Katsuyama, Shigeta Hara, Dag Noréus, Tetsuo Sakai: *A new ternary magnesium–titanium hydride Mg7TiHx with hydrogen desorption properties better than both binary magnesium and titanium hydrides*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 372, pp. 213-217, 2004.

[64] J.D. Fast: *Interaction of Metals and Gases,* Vol. 1. Thermodynamics and Phase Relations, Philips Technical Library, ISBN 13: 9780389046042, 1965.

[65] D.H. Xie, P. Li, C.X. Zeng, J.W. Sun, X.H. Qu: *Effect of substitution of Nd for Mg on the hydrogen storage properties of Mg_2Ni alloy*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 478, pp. 96–102, 2009.

[66] N. M. Markovic´, T. J. Schmidt, B. N. Grgur, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, P. N. Ross: *Effect of Temperature on Surface Processes at the Pt(111)-Liquid Interface: Hydrogen Adsorption, Oxide Formation, and CO Oxidation*, J. Phys. Chem. B Vol 103, pp. 8568-8577, 1999.

[67] J.F. Smith, D.T. Peterson: *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys*, ISBN 13: 9780871703545, 1989.

[68] http://web.inc.bme.hu/csonka/csg/oktat/altkem/2_Gazok.pdf (letöltve: 2012.01.15.)

[69] Eunsongyi Lee, Jun Min Lee, Ja Hoon Koo, Wooyoung Lee, Taeyoon Lee: *Hysteresis behavior of electrical resistance in Pd thin films during the process of absorption and desorption of hydrogen gas*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 35 pp. 6984-6991, ISSN 0360-3199, 2010.

[70] Sumiaki Nakanoa, Naofumi Ohtsub, Shinji Nagatab, Shin-ichi Yamaurab, Sakae Uchinashia, Hisamichi Kimurab, Tatsuo Shikamab, Akihisa Inoue: *Measurements of the electrical resistance and the hydrogen depth distribution for $Ni_{60}Nb_{20}Zr_{20}$ amorphous alloy before and after hydrogen charging*, Solid State Communications, Vol. 133, pp. 511-513, ISSN 0038-1098, 2005.

[71] Balla Sándor: *A hidrogén hatása néhány átmenetifém alapú fémüveg abszorbens szerkezetére és feszültségre érzékeny tulajdonságaira*, PhD értekezés, BME Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar, Járműgyártás és -javítás Tanszék, Budapest, 2012.

[72] Billur Sakintuna, Farida Lamari-Darkrim, Michael Hirscher: Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 32, pp. 1121-1140, ISSN 0360-3199, 2007.

[73] A. A. Nayeb-Hashemi: *Phase diagrams of binary magnesium alloys*, ISBN 0871703289, 1988.

[74] B.-L. Chu, S.-M. Lee,T.-P. Perng: *Formation of amorphous Ti-Fe alloys by mechanical alloying*, Journal of Applied Physics, Vol. 69/8 , pp. 4211-4215 , ISSN 1089-7550, 1991.

[75] Bán Krisztián: *A szerkezeti relaxáció és hidrogénabszorpció új jelenségei és hatásaik Fe-alapú amorf ötvözetek mágneses tulajdonságaira*, PhD értekezés, BME Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar, Járműgyártás és -javítás Tanszék, Budapest, 2007.

[76] Q. Zheng, S. Cheng, J.H. Strader, E. Mab, J. Xu: *Critical size and strength of the best bulk metallic glass former in the Mg–Cu–Gd ternary system*, Scripta Materialia Vol. 56, pp. 161-164, ISSN 1359-6462, 2007.

[77] F. Audebert, R. Colac o, R. Vilar, H. Sirkin: *Production of glassy metallic layers by laser surface treatment*, Scripta Materialia Vol. 48, pp. 281-286, ISSN 1359-6462, 2003.

[78] Lovas Antal: *Az ötvözés és az előállítási körülmények szerepe a vas-bór alapú fémüvegek tulajdonságainak alakításában*, kandidátusi értekezés, KFKI, 1990.

[79] Gulyás Csaba: *Vas-Nikkel alapú fémüvegek mint a közlekedésbiztonságot javító síkosságmentesítő fűtés anyagai*, PhD értekezés, BME Közlekedésmérnöki és Járműmérnöki Kar, Járműgyártás és -javítás Tanszék, Budapest, 2004.

[80] Xuanzhou Zhang, Rong Yang, Junzhi Yang, Wei Zhao, Jie Zheng, Wenhuai Tian, Xingguo Li: *Synthesis of magnesium nanoparticles with superior hydrogen storage properties by acetylene plasma metal reaction*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36. pp. 4967-4975, ISSN 0360-3199, 2011.

[81] K.B. Gerasimov, I.G. Konstanchuck, S.A. Chizhik, J.-L. Boebet: *"Hysteresis" in interaction of nanocrystalline magnesium with hydrogen*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34. pp. 1916-1921, ISSN 0360-3199, 2009.

[82] Tony Spassov , Uwe Koster: *Hydrogenation of amorphous and nanocrystalline Mg-based alloys*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 287, pp. 243–250, ISSN 0925-8388, 1999.

[83] F. Cuevas , M. Hirscher: *The hydrogen desorption kinetics of Pd-coated LaNi -type films*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 313, pp. 269–275, ISSN 0925-8388, 2000.

[84] F. Cuevas, M. Hirscher: *Hydrogen solubility and diffusivity in amorphous $La_{14}Ni_{86}$ films*, Acta Materialia, Vol. 51, pp. 701-712, ISSN 1359-6454, 2003.

[85] Á. Révész, Á. Kis-Tóth, L.K. Varga, E. Schafler, I. Bakonyi, T. Spassov: *Hydrogen storage of melt-spun amorphous $Mg_{65}Ni_{20}Cu_5Y_{10}$ alloy deformed by high-pressure torsion*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 37. pp. 5769 -5776, ISSN 0360-3199, 2012.

[86] Cheng Xiao-ying, Wahg Fang: *Hydrogen diffusion in $Zr_{35}Ni_{55}V_{10}$ amorphous alloy*, Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Vol. 17, pp. 474-478, ISSN 1003-6326, 2007.

[87] Qian Li, Kuo-Chih Chou, Qin Lin, Li-Jun Jiang, Feng Zhan: *Hydrogen absorption and desorption kinetics of Ag–Mg–Ni alloys*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, pp. 843-849, ISSN 0360-3199, 2004.

[88] M. Porcu, A.K. Petford-Long, J.M. Sykes: *TEM studies of Nb_2O_5 catalyst in ball-milled MgH_2 for hydrogen storage*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 453, pp. 341–346, ISSN 0925-8388, 2008.

[89] Z.S. Wronski, G.J.C. Carpenter, T. Czujko, R.A. Varin: *A new nanonickel catalyst for hydrogen storage in solid-state magnisium hydrides*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, pp. 1159-1166, ISSN 0360-3199, 2011.

[90] W.N. Yang, C.X. Shang, Z.X. Guo: *Site density effect of Ni particles on hydrogen desorption of MgH_2*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 4534-4542, ISSN 0360-3199, 2010.

[91] Kyle Crosby, Leon L. Shaw: *Dehydriding and re-hydriding properties of high-energy ball milled $LiBH_4$ + MgH_2 mixtures*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 7519-7529, ISSN 0360-3199, 2010.

[92] Shu-Sheng Liu, Li-Xian Sun, Jian Zhang, Yao Zhang, Fen Xu, Yong-Heng Xing, Fen Li, Jijun Zhao, Yong Du, Wang-Yu Hu, Hui-Qiu Deng: *Hydrogen storage properties of destabilized MgH_2–Li_3AlH_6 system*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 35, pp. 8122-8129, ISSN 0360-3199, 2010.

[93] G. Barkhordarian, T. Klassen, M. Dornheim, R. Bormann: *Unexpected kinetic effect of MgB_2 in reactive hydride composites containing complex borohydrides*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 440, L18-L21, ISSN 0925-8388, 2007.

[94] C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano: *Hydrogen permeation through magnesium*, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 293-295, pp. 329-333, ISSN 0925-8388, 1999.

[95] J. Cermák, L. Král: *Hydrogen diffusion in Mg-H and Mg-Ni-H alloys*, Acta Materialia, Vol. 56, pp. 2677-2686, ISSN 1359-6454, 2008.

[96] E. Grigorova, Ts. Mandzhukova, B. Tsyntsarski, T. Budinova, M. Khristov, P. Tzvetkov, B. Petrova, N. Petrov: *Effect of activatedcarbonsderived from different precursors on the hydrogen sorption properties of magnesium*, Fuel Processing Technology Vol. 92, pp. 1963-1969, ISSN 0378-3820, 2011.

[97] Erdong Wu, Wuhui Li, Jing Li: *Extraordinary catalytic effect of Laves phase Cr and Mn alloys on hydrogen dissociation and absorption*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 1509-1517, ISSN 0360-3199, 2012.

[98] A.D. Rud, A.M. Lakhnik: *Effect of carbon allotropes on the structure and hydrogen sorption during reactive ball-milling of Mg-C powder mixtures*, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 37, pp. 4179-4187, ISSN 0360-3199, 2012.

[99] Junmin Lee, Jin-Seo Noh, Seung Hyun Lee, Byeongcheol Song, Hwaebong Jung, Wonkyung Kim, Wooyoung Lee: *Cracked palladium films on an elastomeric substrate for use as hydrogen sensors*, International Journal of Hydrogen Energy (megjelenés alatt) ISSN 0360-3199, 2012.

[100] L. Pranevicius, E. Wirth, D. Milcius, M. Lelis, L.L. Pranevicius, A. Kanapickas: *Effects of surface dynamic behavior on hydrogen storage properties of sputter-deposited MgNi films*, Surface & Coatings Technology Vol. 203, pp. 998–1003, 2009.

[101] I. Matsumoto, K. Asano, K. Sakaki, Y. Nakamura: *Hydrogen absorption kinetics of magnesium fiber prepared by vapor deposition*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36, pp. 14488-14495, ISSN 0360-3199, 2011.

[102] Mohsen Danaie, Christian Mauer, David Mitlin, Jacques Huot: *Hydrogen storage in bulk Mg-Ti and Mg-stainless steel multilayer composites synthesized via accumulative roll-bonding (ARB)*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36, pp. 3022-3036, ISSN 0360-3199, 2011.

[103] L.A. Bendersky, C. Chiu, V.M. Skripnyuk, E. Rabkin: *Effect of rapid solidification on hydrogen solubility in Mg-rich Mg-Ni alloys*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36, pp. 5388-5399, ISSN 0360-3199, 2011.

[104] A. Szabó, J. Kováč, A. Lovas: *The Contribution of Chemical Composition and the Phase Relation in the Thermopower of Fe-Ni alloys*, Perner's Contacts, Volume VI, Special Issue 2, pp. 181-186, ISSN 1801-674X, 2011.

[105] A. Szabó, A. Lovas: *Some Basic Observation and Considerations for the Thermopower Measurements Used as Non-destructive Material Testing*, Journal of Machine Manufacturing, Volume XLIX, E3-E5, pp. 31-34, HU ISSN 0016-8580, 2009.

[106] http://aak.bme.hu/SEM.doc (letöltve: 2012.04.16.)

[107] G.W.H. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: *Differential Scanning Calorimetry*, Springer-Verlag, ISBN 3 540-59012-9, 1996.

[108] David Turnbull, Morrel H. Cohen: *Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition*, Journal of Chemical Physics, Vol. 34, p. 120, ISSN 1089-7690, 1961.

[109] S. Couillaud, H. Enoki, S. Amira, J.L. Bobet, E. Akiba, J. Huot: *Effect of ball milling and cold rolling on hydrogen storage properties of nanocrystalline* $TiV_{1.6}Mn_{0.4}$ *alloy*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 484 pp. 154-158, ISSN 0925-8388, 2009.

[110] D. Vojtěch, B. Šuštaršič, M. Morťaniková, A. Michalcová, A. Veselá: *Electrochemicalhydriding as method for hydrogen storage?*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 34, pp. 7239-7245, ISSN 0360-3199, 2009.

[111] http://www.hidrogenakkumulator.hu (letöltve: 2012.05.04.)

[112] T. Akiyama, H. Isogai, J. Yagi: *Hydriding combustion synthesis for the production of hydrogen storage alloy*, Journal of Alloys and Compounds Vol. 252, L1–L4, ISSN 0925-8388, 1997.

[113] Hai-Liang Chu, Yao Zhang, Li-Xian Sun, Shu-Jun Qiu, Fen Xu, Hua-Tang Yuan: *The electrochemical properties of* $Ti_{0.9}Zr_{0.2}Mn_{1.5}Cr_{0.3}V_{0.3}$*–x wt%* $La_{0.7}Mg_{0.25}Zr_{0.05}Ni_{2.975}Co_{0.525}$ *(x =0, 5, 10) hydrogen storage composite electrodes*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 32, pp. 1898 – 1904, ISSN 0360-3199, 2007.

[114] Scott McWhorter, Carole Read, Grace Ordaz, Ned Stetson: *Materials-based hydrogen storage: Attributes for near-term, early market PEM fuel cells*, Current Opinion in Solid State and Materials Science Vol. 15, pp. 29–38, ISSN 1359-0286, 2011.

[115] Jerold M.Schultz: *Az anyagvizsgálat diffrakciós módszerei*, Műszaki könyvkiadó, Budapest, ISBN 963 10 68 54 4, 1987.

[116] Bo Yang, Yuping He, Yiping Zhao: *Concentration-dependent hydrogen diffusion in hydrogenation and dehydrogenation of vanadium-coated magnesium nanoblades*, International Journal of Hydrogen Energy Vol. 36, pp.15642-15651, ISSN 0360-3199, 2011.

[117] L. Vegard: *Die Konstitution der Mischkristalle und die Raumfüllung der Atome*, Zeitschrift für Physik Vol. 5, pp. 17-26 (DOI: 10.1007/BF01349680), 1921.

Melléklet

M1. táblázat: Hagyományos hidrogén abszorbens ötvözetek jellemzői [72]

Material	Method	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Kinetics (min)	Cycling stability	Max wt% of H_2
MgS	BM	T_{abs}: −196	P_{abs}: 50	No data	No data	0.50
$La_{0.90}Ce_{0.05}Nd_{0.04}Pr_{0.01}Ni_{4.63}Sn_{0.32}$	Melting	T_{abs} and T_{des}: 100, 25	P_{abs}: 5–10 P_{des}: 0.24	t_{abs} and t_{des}: 6.6	No data	0.95
$Zr(Cr_{0.8}Mo_{0.2})_2$	Induction melting	T_{abs}: 120	P_{abs}: 30	No data	No data	0.99
$Ml_{0.85}Ca_{0.15}Ni_5$	RF melting	T_{des}: 25	P_{des}: 10	t_{des}: 60	100 cyc.: stable	1.10
$LaNi_{4.8}Sn_{0.2}$	Arc melting	T_{des} and T_{abs}: 80	P_{des}: 3–4	No data	1000 cyc.: stable	1.16
$La_{0.55}Y_{0.45}Ni_5$	Induction melting	T_{des}: −20	P_{des}: 3.5	No data	5 cyc.: stable	1.30
$Ti_{0.9}Zr_{0.15}Mn_{1.6}Cr_{0.2}V_{0.2}$	RF melting	T_{des}: 25	P_{des}: 10	t_{des}: 60	100 cyc.: stable	1.30
$MmNi_{4.6}Al_{0.4}$	Melting	T_{abs} and T_{des}: 25	P_{des}: 25	t_{des}: 5	11 cyc.: stable after ninth cycle	1.30
$MmNi_{4.6}Fe_{0.4}$	Melting	T_{abs} and T_{des}: 25	P_{abs}: 35	t_{abs}: 15	11 cyc.: stable after ninth cycle	1.44
$Ml_{0.75}Ca_{0.25}Ni_5$	RF levitation melting	T_{abs}: 20	P_{abs}: 100 P_{des}: 6.8	No data	No data	1.45
80 wt% $TiCr_{1.1}V_{0.9}$–20 wt% $LaNi_5$	Melting + BM	T_{abs} and T_{des}: 30	P_{abs}: 17 P_{des}: 0.5	No data	No data	1.50
$Ti_{0.97}Zr_{0.03}Cr_{1.6}Mn_{0.4}$	RF levitation melting	T_{abs}: 20	P_{abs}: 100 P_{des}: 81	No data	No data	1.55
$La_{0.7}Mg_{0.3}Ni_{2.65}Mn_{0.1}Co_{0.90}$	Melting	T_{abs} and T_{des}: 30	P_{abs}: 5 P_{des}: 0.33	No data	No data	1.56
$Zr_{0.75}Ti_{0.25}Cr_{1.5}Ni_{0.5}$	Arc melting	T_{abs}: 40	P_{abs}: 47	No data	No data	1.75
$Ti_{1.1}CrMn$	Arc melting	T_{abs} and T_{des}: 23	P_{abs}: 33 P_{des}: 1	t_{abs}: 1 t_{des}: 5	1000 cyc.: stable	1.80
FeTi	BM	T_{abs}: 25	P_{abs}: 100	No data	No data	1.92
V–7.4%Zr–7.4%Ti–7.4%Ni	Arc melting	T_{abs}: 40	P_{abs}: 10 P_{des}: 1	No data	10 cyc.: not stable	2.00
$V_{0.375}Ti_{0.25}Cr_{0.30}Mn_{0.075}$	Arc melting	T_{abs} and T_{des}: 30	P_{abs}: 50 P_{des}: 0.2	No data	No data	2.20
$Ti_{45}Zr_{38}Ni_{17}$ Quasicrystal powders	BM	T_{abs}: 300 T_{des}: 427	P_{abs}: 80	t_{abs}: 1200	No data	2.23
Ti–V–Cr	Arc melting	T_{abs} and T_{des}: 40	P_{abs}: 100	No data	No data	2.80
Ti–10Cr–18Mn–27V–5Fe	Magnetic levitation melting	T_{abs}: 60	P_{abs}: 30 P_{des}: 1	t_{abs}: 8.3	No data	3.01
Ti–10Cr–18Mn–32V	Magnetic levitation melting	T_{abs}: 60	P_{abs}: 30 P_{des}: 1	t_{abs}: 8.3	No data	3.36
$TiCr_{1.1}V_{0.9}$	Melting + BM	T_{abs} and T_{des}: 30	P_{abs}: 17 P_{des}: 0.5	No data	No data	3.50
$Ti_{43.5}V_{49}Fe_{7.5}$	Arc melting	T_{abs}: −20 T_{des}: 300	P_{abs}: 100 P_{des}: 10	t_{abs}: 20	50 cyc.:stable	3.90
Ti–V–Cr–Mn	Magnetic levitation melting	T_{des}: 247–472	P_{abs}: 30 P_{des}: 0.03	No data	No data	3.98
$LaNi_5$	BM	T_{abs}: 20	P_{abs} : 20	t_{abs}: 1.6	8 cyc.: not stable	0.25
$La_{0.59}Ce_{0.29}Pr_{0.03}Ni_4Co_{0.45}Mn_{0.45}Al_{0.3}$	Twin-rolling	T_{abs}: 60	P_{abs}: 10 P_{des}: 0.6	No data	No data	1.27
$La_{0.9}Ce_{0.1}Ni_5$	CO surface treatment	T_{abs}: 0–100 T_{des}: 25	P_{abs}: 50	t_{des}: 1.8	20 cyc.: stable after fifth cycle	1.40
$LaNi_5$	CO surface treatment	T_{abs}: 0–100 T_{des}: 25	P_{abs}: 50	t_{des}: 13.6	20 cyc.: stable after fifth cycle	1.44

M2. táblázat: A főbb könnyűfém alapú hidrogén abszorbens ötvözetek jellemzői [114]

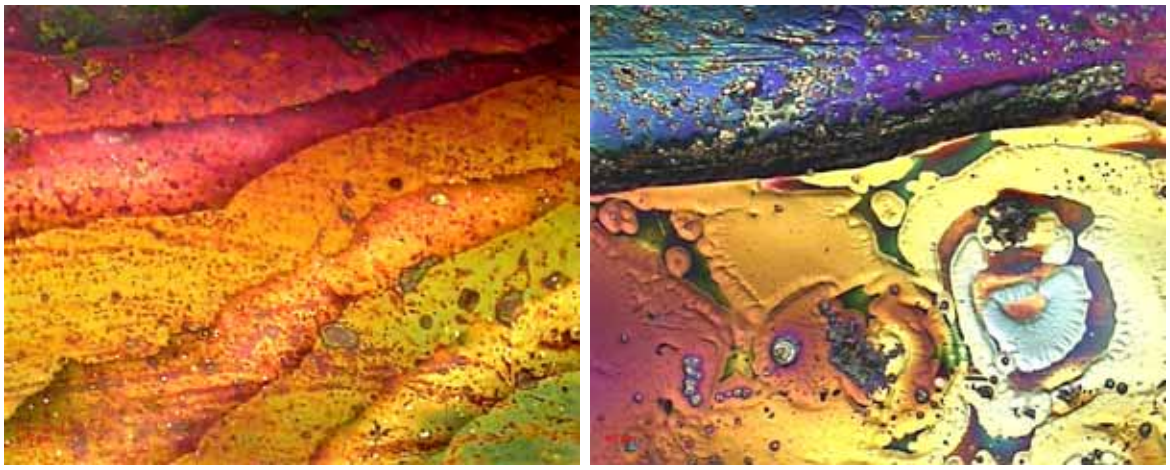
Rxn. no.	Hydrogen release reaction	wt% H_2	g H_2/L	Reversible	T_{des}
1	$V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05}H_2 \leftrightarrow V_{0.85}Ti_{0.1}Fe_{0.05} + H_2$	3.7	~170	Y	100
2	$MgH_2 \leftrightarrow Mg + H_2$	7.7	109	Y	300
3a	$NaAlH_4 \leftrightarrow 1/3Na_3AlH_6 + 2/3Al + H_2$	3.7	52	Y	120
3b	$Na_3AlH_6 \leftrightarrow 3NaH + Al + 1.5H_2$	1.9	43	Y	180
4	$2AlH_3 \leftrightarrow 2Al + 3H_2$	10	147	N	125–175
5	$2LiBH_4 + MgH_2 \leftrightarrow MgB_2 + 2LiH + 4H_2$	11.6	96	Y (15.5 MPa, 600°C)	300–350
6	$Mg(BH_4)_2 \rightarrow MgH_2 + 2B + 3H_2$	11	113	Partial	230
7	$3Ca(BH_4)_2 \rightarrow CaB_6 + 2CaH_2 + 10H_2$	9.6	108	N	300–350
8	$Li_3AlH_6 + 3LiNH_2 \rightarrow 3Li_2NH + Al + 4.5H_2$	7.3		N	200–300
9	$LiNH_2 + MgH_2 \rightarrow LiMgN + 2H_2 \leftrightarrow LiH + 0.5MgH_2 + 0.5Mg(NH_2)_2$	8.1		Y	220–270

M3. táblázat: Az irodalomban eddig publikált főbb eredmények: Mg-alapú hidrogéntároló ötvözetekkel elért kinetikák és hidrogéntartalmak [8]

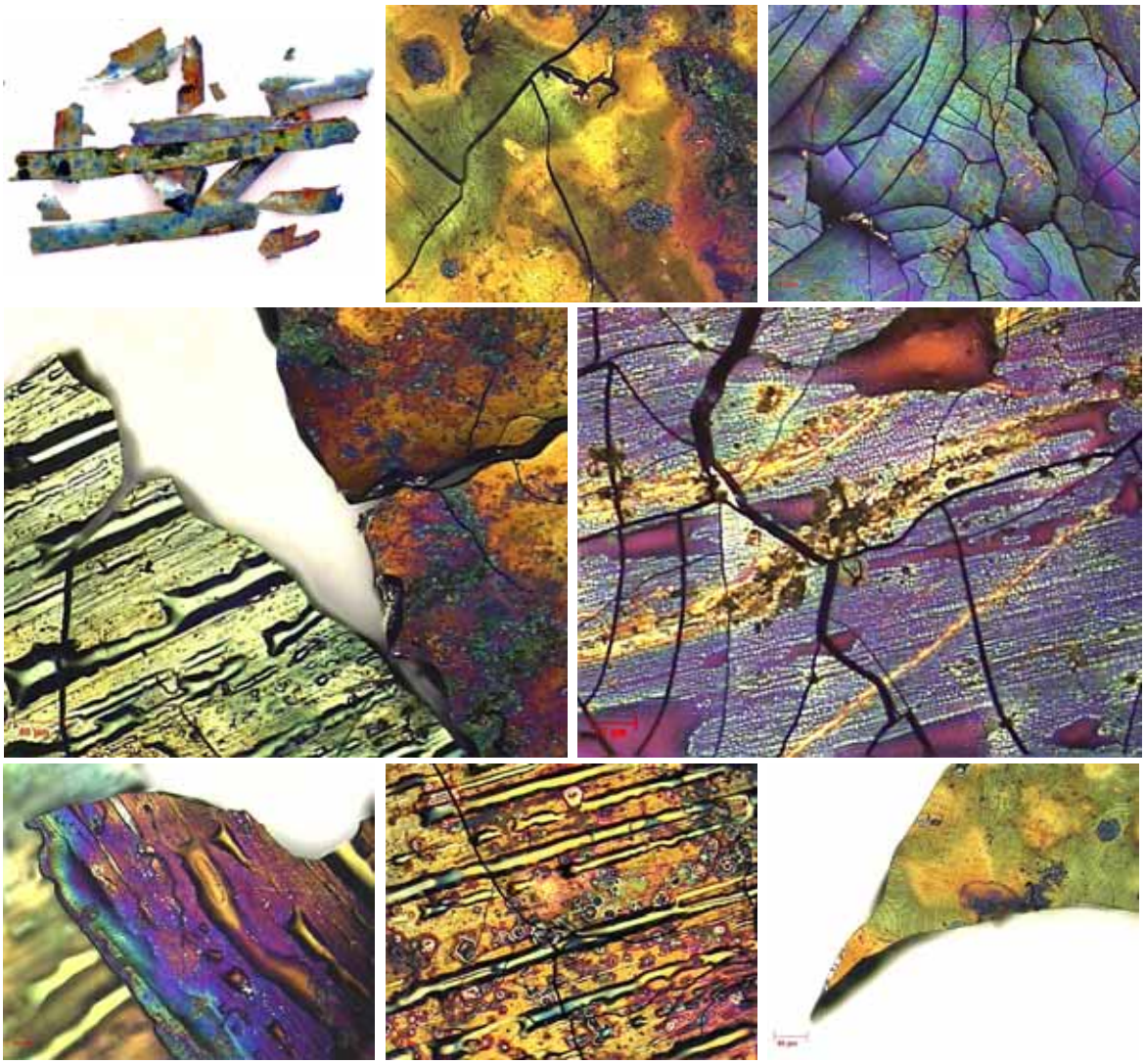
Anyag összetel	Gyártási eljárás	Hőmérs.(°C)	Nyomás (bar)	Kinetika (min)	Max. H-tart. (tömeg%)
abs: abszorpció, des: deszorpció					
Mg-20 wt%Ni–Y	Reactive Ball milling	T_{abs}:200 T_{des}:300	P_{abs}:30 P_{des}:1	t_{abs}:5 t_{des}:15	5.59
Mg-40 wt%$Ti_{0.28}Cr_{0.50}V_{0.22}$	Reactive Ball milling	T_{abs}:275 T_{des}:300	P_{abs}:30	t_{abs}:10	4.0
Sn / MgH_2	Ball milling				3.4
Mg_2NiH_4	Hydriding combustion synthesis	T_{abs}:330C	P_{abs}:18	t_{abs}:<8 (for 90%)	3.4
MgH_2-17%Nb_2O_5	Ball milling	T_{abs} :274 T_{des}:274	P_{abs}:10 P_{des}:0.001	t_{abs}:2 t_{des}:3	7.0
Mg-10%Ni	Melting, Casting, Ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:350			4.6
$Mg_2Ni_{0.9}Co_{0.1}$	Hydrogen Plasma Metal reaction & ultrasonic homogenizer	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:40 P_{des}:0.001	t_{abs}:2 t_{des}:4	2.66
MgH_2 / C (graphite, CNT, carbon black)	Reactive Ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:12	t_{abs}:20	6.2
Mg–Mm–Ni alloy	Equal channel angular pressing	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:15 P_{des}:1		5.4
MgH_2-4 mol% TiF_3	Reactive ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:20 P_{des}:0.1	t_{abs}:<1 t_{des}:10	5.0
Mg-10 wt%Ni-5 wt%Fe-5 wt%Ti	Reactive ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:12 P_{des}:1	t_{abs}:10 t_{des}:60	6.72
Mg-10 wt% Cr_2O_3	Ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:10 P_{des}:1	t_{abs}:3 t_{des}:5	6.0
Mg-20 wt%CNM	Ball milling	T_{abs} :180	P_{abs}:20	t_{abs}:80	5.0
Mg-2 mol% NbF_5	Reactive ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:20 P_{des}:<10 Pa	t_{abs}:60 t_{des}:60	6.0
Mg-20 wt%Ni-1 wt%TiO_2	Reactive ball milling	T_{abs} :180 T_{des}:370	P_{abs}:40 P_{des}:1	t_{abs}:3 t_{des}:5	5.32
MgH_2-1mol%La_2O_3	Ball milling	T_{abs} :303 T_{des}:303			6.0
MgH_2-5 wt%$LaNi_5$	Reactive ball milling	T_{abs} :285 T_{des}:285	P_{abs}:20	t_{abs}:2 t_{des}:100	6.0
MgH_2-35 wt%$LaNi_5$	Reactive ball milling	T_{abs} :285 T_{des}:285	P_{abs}:20	t_{abs}:10 t_{des}:15	4.0
Mg-23.5 wt%Ni-10 wt%La	Gravity casting	T_{abs} :300 T_{des}:350	P_{abs}:11	t_{abs}:30 t_{des}:15	4.96
MgH_2 + 10 wt%Zr-Ni alloy	Ball milling	T_{abs} :304, 324	P_{abs}:20 P_{des}:0.25	t_{abs}:100s t_{des}:300s	5.4
Mg + 30 wt% $LaNi_5$	Hydriding combustion synthesis followed by mechanical milling	T_{des}:197	P_{abs}:0.003	t_{abs}:50s	3.8
MgH_2 + 1 mol% Cr_2O_3 + 0.2 mol% Nb_2O_5	Mechanical milling	T_{abs}:300		t_{abs}:5 min t_{des}:20 min	6.0
Mg + WO3 Mg + $H_{0.23}WO_3$	Ball milling	T_{abs} :300 T_{des}:330	P_{abs}:0.01 P_{des}:0.0003		
$Mg_{1.9}Nd_{0.1}Ni$	Vacuum induction melting	T_{abs} :300 T_{des}:300	P_{abs}:1.35mb P_{des}:1.1mb		3.35
Mg + 5 wt%$LaMg_2Ni$	Ball milling	T_{abs} :180 T_{des}:300	P_{abs}:0.003 P_{des}:0.0001	t_{abs}:100 t_{des}:30	4.4

További mikroszkópi képek a vizsgált Mg-alapú mintákról (esztétikai céllal):

M4. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ 25°C-on hidrogénezve:



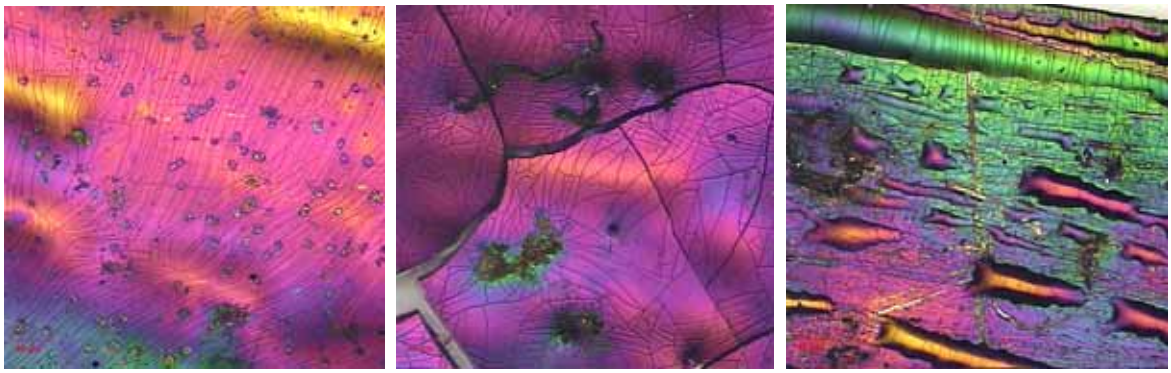
M5. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$100°C-on hidrogénezve-vákuumozva:



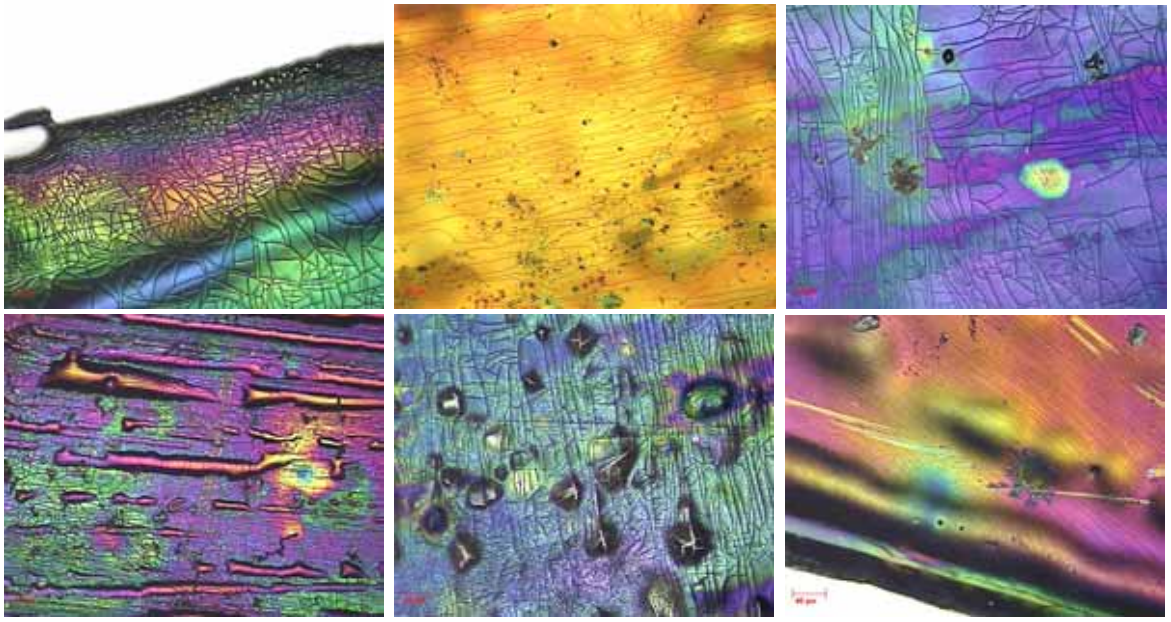
M6. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ (nem maratott) 100°C-on hidrogénezve:

M7. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ (nem maratott) 100°C-on hidrogénezve-vákuumozva:

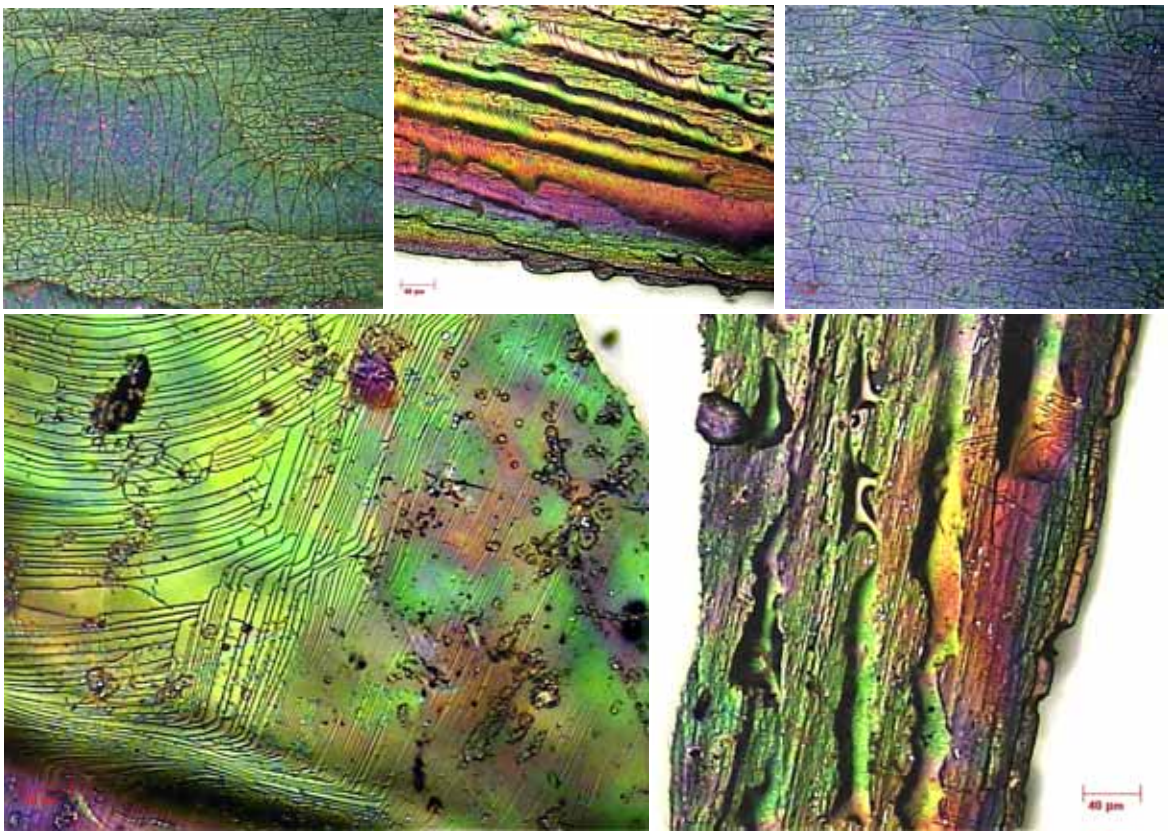
M8. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ 150°C-on hidrogénezve-vákuumozva:



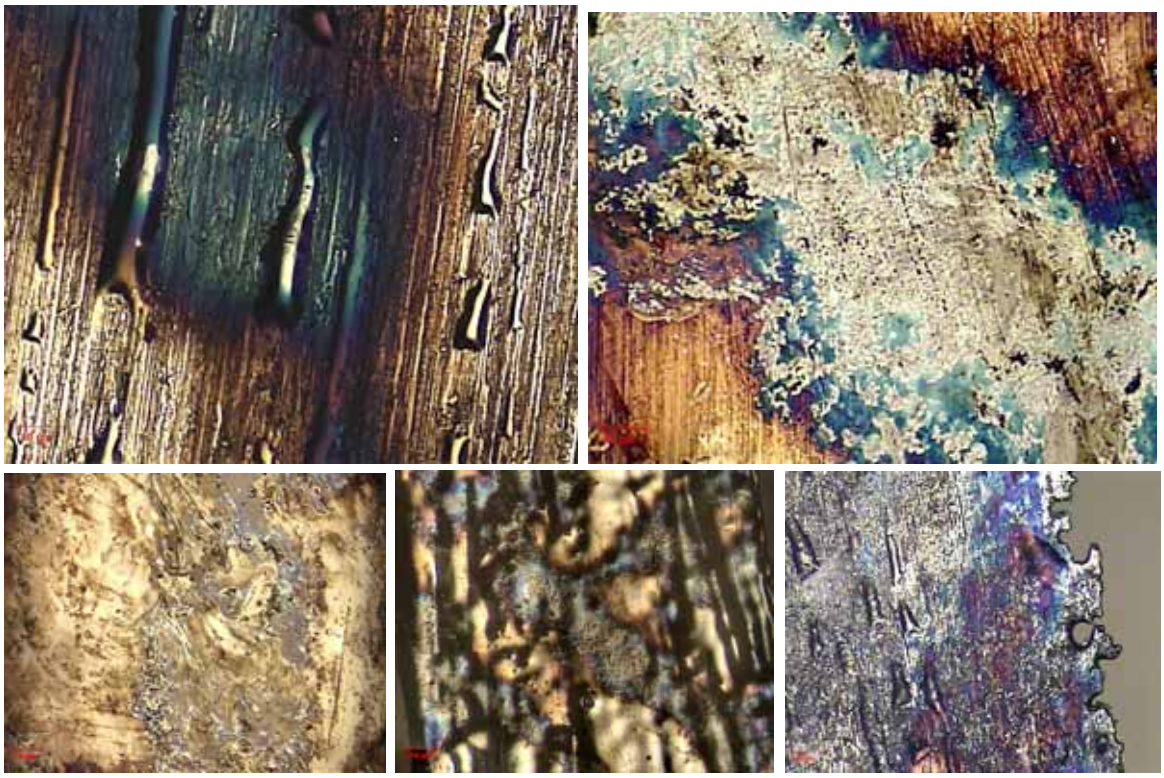
M9. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ 200°C-on hidrogénezve-vákuumozva:



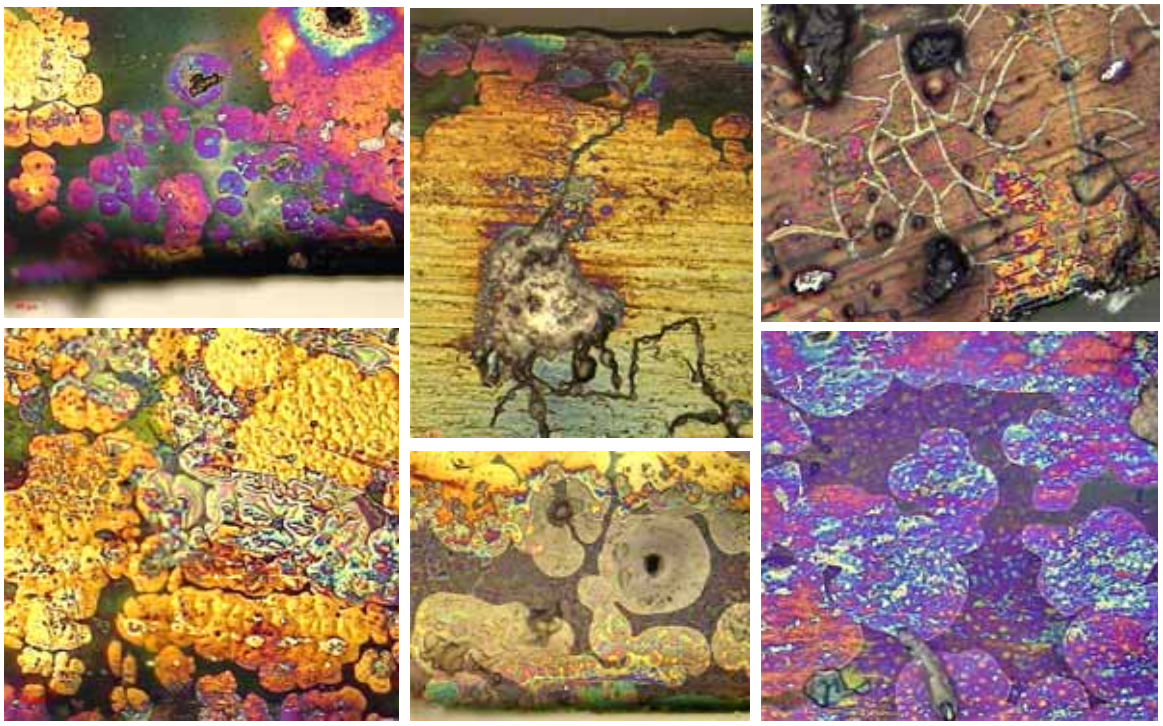
M10. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ 300°C-on hidrogénezve:



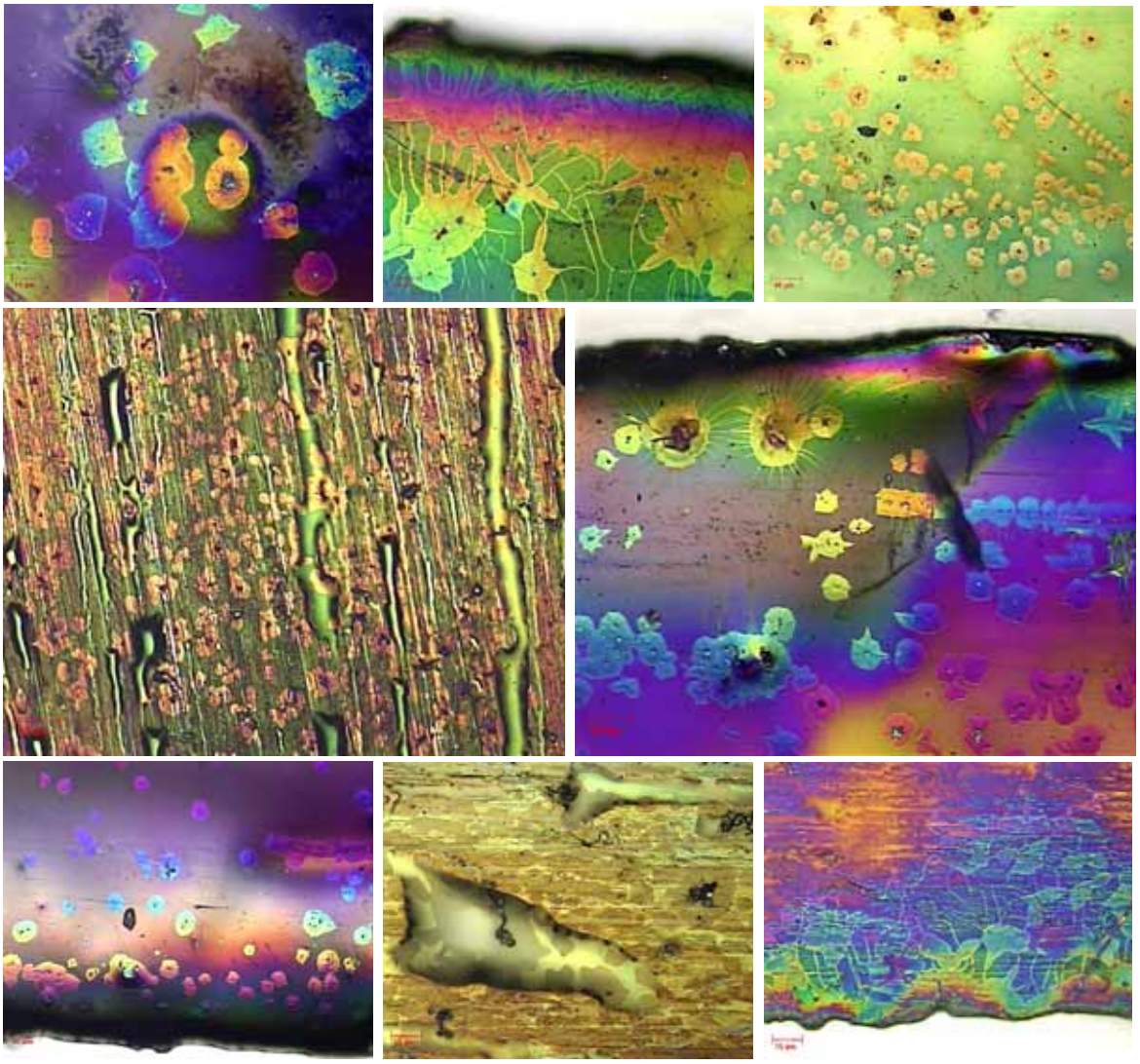
M11. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ (nem maratott) 25°C-on hidrogénezve:



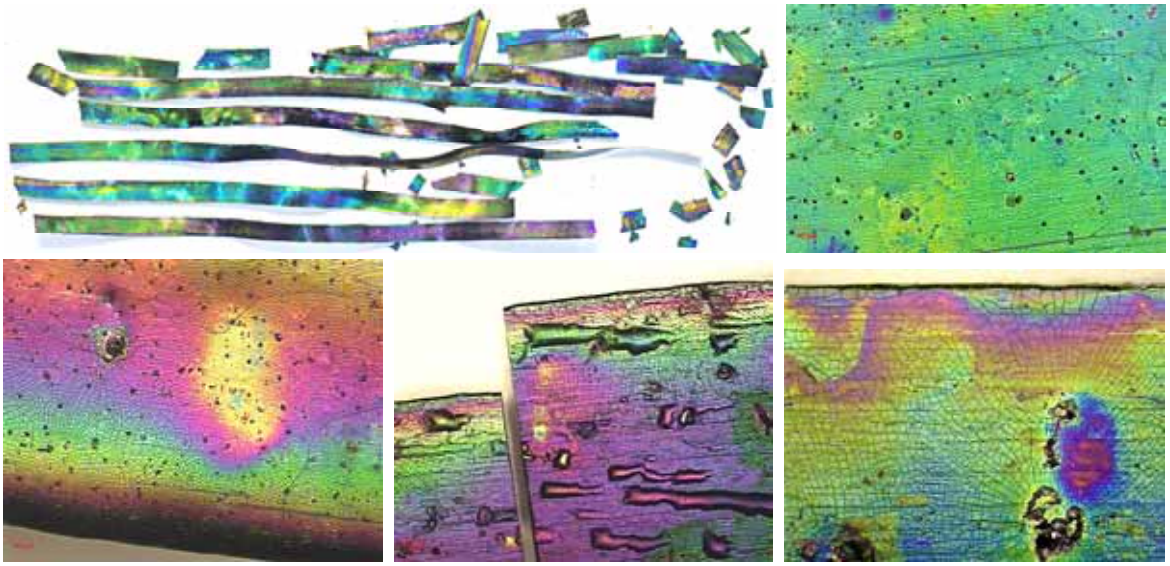
M12. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ 25°C-on hidrogénezve:



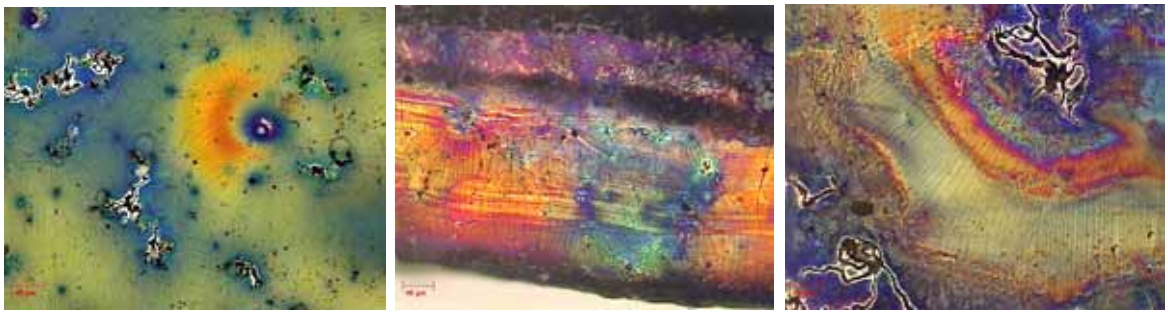
M13. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ 100°C-on hidrogénezve (110405):



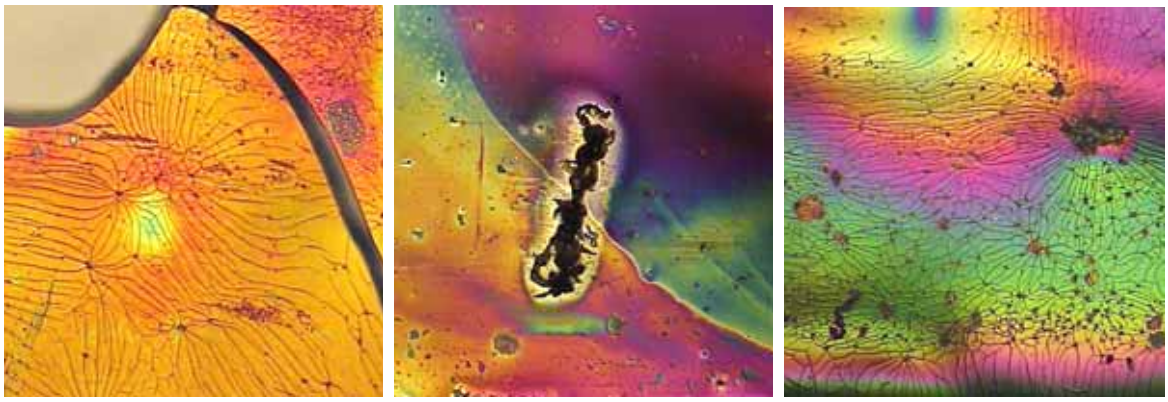
M14. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ 100°C-on hidrogénezve (120126):



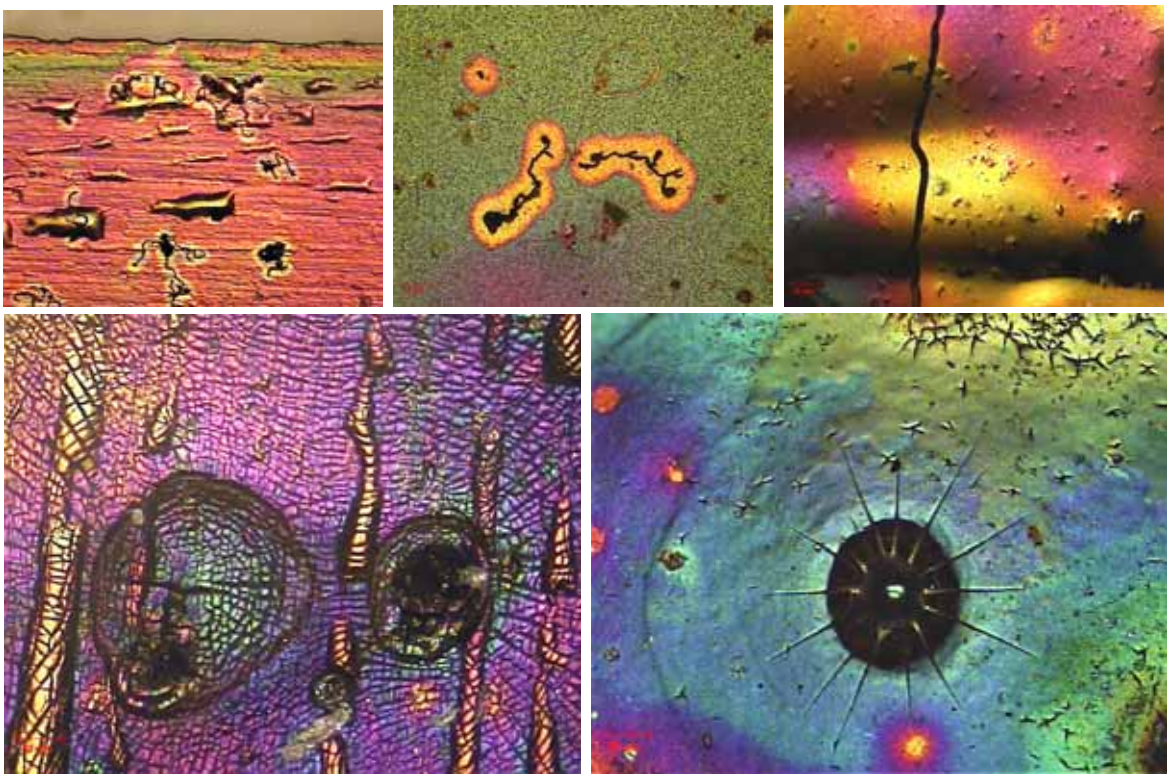
M15. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ 100°C-on hidrogénezve (120412):



M16. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ 200°C-on hidrogénezve:

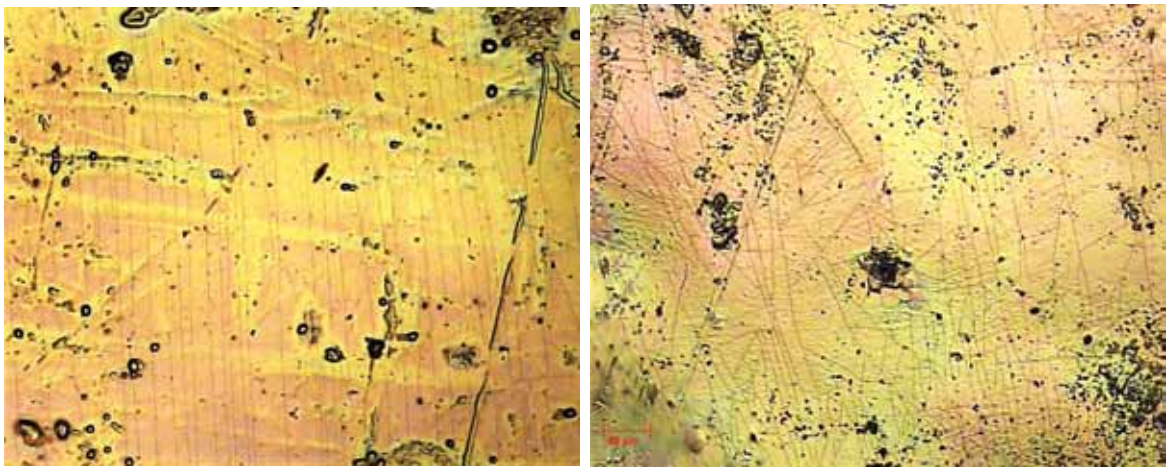
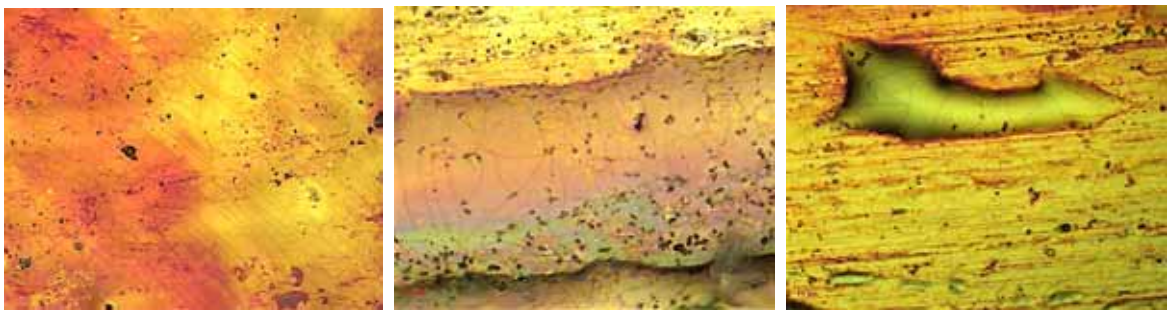


M17. ábra: $Mg_{77}Ni_{17}Pd_3V_3$ 300°C-on hidrogénezve:



M18. ábra: $Mg_{87}Ni_{13}$ 300°C-on hidrogénezve-vákuumozva:

M19. ábra: $Mg_{85}(LaNi_5)_{15}$ maratás után 100°C-on hőkezelve:



M20. ábra: $Mg_{87}Ni_{10}Pd_3$ maratás után 100°C-on hőkezelve: