

Tudományos Diákköri Dolgozat

Deformáció hatása a hidrogéntárolás tulajdonságaira Mg-alapú amorf ötvözetben

Kis-Tóth Ágnes
Fizika Bsc 2.évfolyam

Témavezető: dr. Révész Ádám adjunktus



Eötvös Loránd Tudományegyetem,
Anyagfizikai Tanszék
Budapest, 2011

Tartalom

1. Bevezetés	3
1.1. Hidrogén tárolás	3
1.2. Az amorf anyagokról	6
1.3. Motiváció	8
2. Kísérleti háttér	9
2.1. Minta előállítása	9
2.1.1. Öntecskészítés	9
2.1.2. Gyorshűtés	9
2.1.3. Előkompaktálás	10
2.1.4. Nagynyomású csavarás	10
2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia	11
2.3. Röntgendiffrakció	13
2.3.1. Pordiffrakció	13
2.3.2. Nagyfelbontású röntgendiffrakció	14
2.4. Kalorimetria	14
2.5. Nagynyomású kalorimetria	15
3. Kísérleti eredmények	16
3.1. Mikroszerkezet	16
3.1.1. Az N csavarásszám hatása	16
3.1.2. A nyírási deformáció mértékének hatása	18
3.2. Termikus vizsgálatok	22
3.3. Hidrogén-szorpció	24
4. Összefoglalás	27
Felhasznált irodalom	28
Köszönetnyilvánítás	29

1. Bevezetés

1.1. Hidrogéntárolás

A 21. században az emberiség mindennapi életét meghatározó tényező egy számunkra teljesen hétköznapi fogalom, az energia. Jelenléte a hétköznapijainkban olyan természetes, mint a például a levegőé, holott az energia biztosítása korántsem egyszerű kérdés. A fejlődő társadalmak energiaszükséglete napról napra egyre nagyobb mértékben növekszik, miközben az energiaháztartásunk alapját képező úgynevezett nem megújuló energiaforrásokkal két meghatározó probléma is felmerül. Az egyik, hogy a Föld készletei máris fogyatkozóban vannak, a másik, hogy nagymértékben károsítják a környezetünket. Ezért a tudományok felé folyamatos az elvárás, hogy egyre nagyobb kapacitású, egyre jobb hatásfokú és környezetkímélő technikákkal biztosítsa számunkra a szükséges energiát.

Az egyik legjelentősebb kérdés a szállítóeszközaink energiaellátása, ami jelenleg még a fosszilis tüzelő anyagok felhasználására épül, egyre jobban kimerítve a természet tartalékait, és egyre több szennyezőanyagot juttatva a környezetünkbe. Ráadásul ennek a technikának a hatásfoka mindössze 15-20% körül van. Az egyik lehetséges megoldása a problémának a hidrogén felhasználásában rejlik. A hidrogén egy kiváló energiahordozó, 1 kilogrammja körülbelül annyi energiát biztosít, mint 4,5 liter benzin, felhasználása során akár 40-65%-os hatékonyság is elérhető [Fátay 2010]. De a legfontosabb érv, ami mellette szól, hogy felhasználása környezetbarát. A hidrogén elégetése közben vízgőz keletkezik, így megszabadulhatunk a levegőbe kerülő káros anyagoktól.

Egyelőre azonban még jelentős akadályai is vannak a hidrogén alkalmazásának, melyek gátat vetnek annak, hogy a hidrogén legyen az első számú üzemanyagunk. Az egyik nehézséget az jelenti, hogy bár a hidrogén a világegyetemünk leggyakoribb eleme, a Földön leginkább vegyületeiben található meg, így az előállításához energia szükséges, melyet valamely más energiahordozó segítségével biztosíthatunk.

A másik akadályt a hidrogén megfelelő tárolása jelenti. Az egyik legegyszerűbb és legolcsóbb megoldás a nagynyomású tartályokban tárolás ($p=500\text{atm}$), de ebben az esetben az egységnyi térfogatra jutó energiasűrűség túl alacsony. Egy hidrogén üzemanyag cellával hajtott autó tankja az autó méreteihez képest túl nagy helyet igényelne. A kevesebb helyigényt ezzel a módszerrel csak még nagyobb nyomással tudnánk biztosítani, ami a költségek, és a biztonsági kockázat növekedésével jár [Schlapbach].

Ennél nagyobb energiasűrűséget biztosít a hidrogén folyékony halmazállapotában történő tárolása, de így a hatékonyság veszik el, hiszen a hidrogén folyamatos hűtése rengeteg energiát felemészt. A széles körben történő felhasználáshoz ez a módszer túl drága lenne, ennek ellenére ilyen ún. „zero emission” prototípus gépkocsik már léteznek (lásd 1.1. ábra).



1.1. ábra A hidrogén meghajtású autók a nem túl távoli jövőben elfoglalhatják a hagyományos üzemanyaggal működő járművek helyét

Jelenleg az egyik legígéretesebb mód a gazdaságos tárolásra a hidrogén egy alkalmas szilárd anyagban történő megkötése. Jó alapot szolgáltathatnak ehhez például a szén nanocsövek, vagy akár a nemrég felfedezett grafén, illetve bizonyos fémek ötvözetei, és vegyületei. A legfontosabb szempont ezen rendszerek alkalmazásánál a kapacitásuk, vagyis, hogy tömegükhöz és térfogatukhoz képest mennyi hidrogént képesek megkötni. Ám ahhoz, hogy a technika széleskörű felhasználásra alkalmas legyen sok más paramétert is figyelembe kell venni. Fontos egyrészt, hogy a hidrogén felvétele és leadása mekkora hőmérsékleten és milyen sebességgel megy végbe. Másrészt a hidrogén adszorpció-deszorpció folyamatának stabilan reprodukálhatónak kell lennie akár több száz-ezer tárolási cikluson át. Ezek mellett a legegyszerűbb gazdasági szempontok sem hanyagolhatóak el, vagyis, hogy mennyi a technika anyag illetve előállítási költsége.

Az elmúlt néhány évtized kísérletei alapján a hidrogén tárolására alkalmas fémek közül a magnézium az egyik legígéretesebb jelölt, főleg azért, mert a megkötött hidrogén mennyisége eléri a 7,6 tömegszázalékot [Varin], ezen felül könnyű és olcsó. Csakhogy a magnézium önmagában mégsem alkalmas arra, hogy a mindennapok hidrogéntároló eszköze legyen, leginkább azért, mert a hidrogén adszorpció és deszorpció folyamata csak túl magas hőmérsékleten (350°C felett) igazán hatékony.

Egy fém, vagy fémötvözet esetén a hidrogén-szorpció tulajdonságait nagymértékben meghatározza a kristályszemcsék mérete, a szemcsehatárok térfogati hányada és a kristályhibák sűrűsége a mintában. A hidrogén felvétel-leadás paraméterei drasztikusan javíthatóak az ún. golyós őrlés módszerével, melynek során pormintában a szemcsék mérete nanométeres nagyságrendig csökkenthető [Fátay 2005, Oelerich], míg a szemcsehatárok térfogatának aránya a teljes minta térfogatához képest hatalmas mértékben megnő.

A hidrogéntárolás tulajdonságai tovább javíthatóak mechanikai ötvözéssel. Például nagyon jó hidrogén-szorpciós paraméterekkel rendelkeznek az olyan ötvözetek, melyekben megtalálható a Mg_2Ni kristályos fázis [Zeng]. A deszorpció hőmérsékletének csökkentése azonban még mindig gátat szab az ipari alkalmazásoknak. A további előrelépést a nanokristályos magnézium alapú ötvözetek hidrogéntárolási lehetőségeinél az anyag periodikus mikroszerkezetének további lerontásával, például a nagy képlékeny deformáción alapuló technikákban kereshetjük.

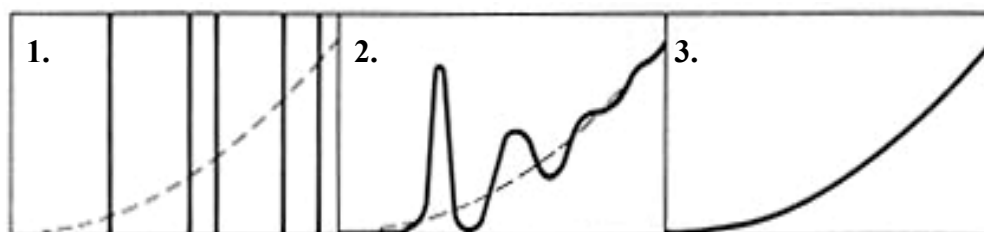
A nagy képlékeny deformációs módszerek közül az egyik az ún. nagy nyomású csavarás [High pressure torsion- HPT], melynek során a korong alakú minta deformációja két üllő között csavarva történik [Zhilyaev]. A HPT eredeti célja minél nagyobb tisztaságú, nagy keménységű ultrafinomszemcsés anyagok előállítása volt tömbi formában, de jelenleg már hatékonyan alkalmazható nagyobb méretű amorf, illetve amorf nanokompozit minták előállítására gyorsított szalagok tömörítésével [Henits]. Ha a HPT hatása a hidrogén-szorpciós folyamatokra kedvezőnek bizonyul, akkor több szempontból is előnyösebbnek mondható, mint a golyós-őrlés. Nagytisztaságú alapanyag állítható elő vele nagyobb mennyiségben, alacsony költséggel.

A hidrogén tárolás paramétereinek további javítására érdemes vizsgálni egy másik lehetőséget is. Mint rámutattunk a kristályos szemcsék méretének csökkentése egy kristályos anyagban, kedvezően hat a hidrogén megkötésére. Felmerül a kérdés, hogy mi a helyzet abban az esetben, amikor az anyagban egyáltalán nincsenek kristályos szemcsék (azaz a szemcseméret a nullához tart), tehát amikor a vizsgált rendszer amorf.

1.2. Az amorf anyagokról

A szilárd anyagok egy lehetséges osztályozása alapvető építőköveik szintjén a periodicitás, a rendezettség figyelembevételével kapható. Így két egymástól alapvetően eltérő, helyenként gyökeresen más tulajdonságokkal rendelkező csoportot különböztethetünk meg. Ideális kristályban szigorú rendben helyezkednek el az atomok, és ez a rend minden irányba, végtelen távol is fennáll. A kondenzált anyagok másik csoportja nem rendelkezik ilyen hosszú távú renddel. Számos anyagban egy kiszemelt atomtól makroszkopikus távolságra lévő helyen már egészen más elrendeződést láthatunk, mint az eredeti környezetében. Rövid távon a kristályos rendhez hasonló szerkezetről beszélhetünk. Ez a rend azonban távolabb haladva a kiinduló atomtól folyamatosan tűnik el, és nagyobb távolságon már teljesen korrelálatlan lesz az atomok elhelyezkedése. Amorfnak nevezzük azt a szilárd halmazállapotot, amikor csak rövid távú lokális rend figyelhető meg.

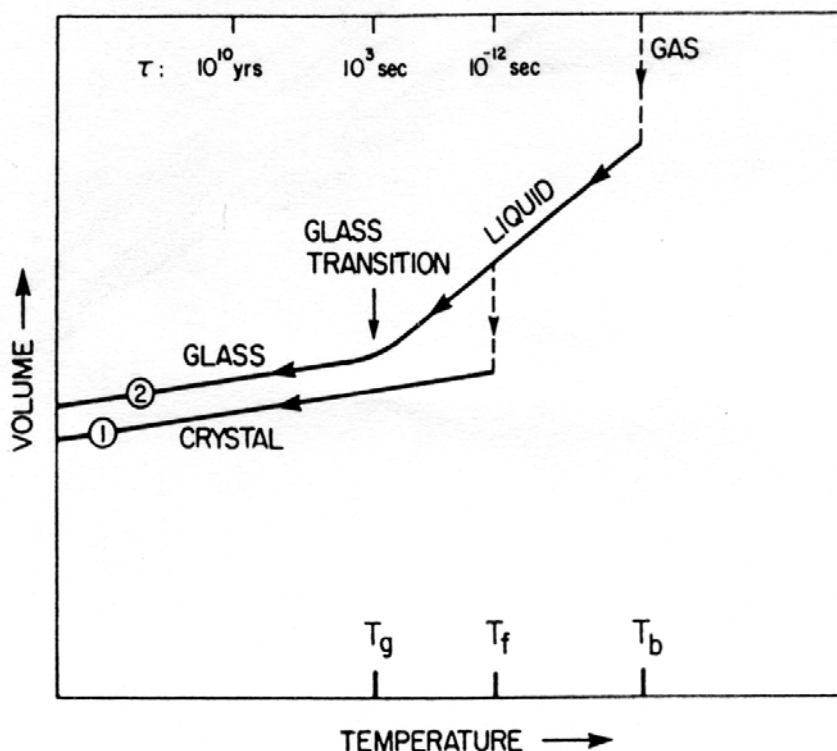
Az atomi elhelyezkedések közt fenn álló korreláció plasztikus leírására szolgál a radiális eloszlásfüggvény, $\rho(r)$. Ezt a következőképpen definiáljuk: $\rho(r)dr$ annak a valószínűsége, hogy egy kiválasztott atomtól r és $r+dr$ távolságok között találunk-e egy másik atomot [Zallen]. Az 1.1. ábra kristályos, folyadék vagy amorf szerkezetekre illetve gázokra jellemző radiális eloszlásfüggvényeket mutat. Kristályos anyagokban az egyes atomi pozíciók jól rögzítettek, adott atomtól csak jól meghatározott irányokban és távolságokban találunk másik atomot, így a radiális eloszlásfüggvény is csak diszkrét helyeken különbözik nullától. Az amorf és folyadék fázisban csak lokális rend alakul ki, így a radiális eloszlásfüggvényben is csak az első- illetve másodszeres helyek jelennek meg dominánsan. Gázok esetén a távolsággal négyzetesen változik, hiszen a rendelkezésükre álló teret egyenletesen töltik ki.



1.2. ábra Radiális eloszlásfüggvény 1. ideális kristályos fázisban, 2. folyadék vagy amorf fázisban, 3. ideális gázban

Az anyagok legkisebb szabadenergiájú állapotát nevezzük egyensúlyi állapotnak. Létezik számos, ennél nagyobb energiájú metastabil, vagyis egy lokális minimumban megrekedő állapot, amelyből a rendszer csak megfelelő gerjesztés hatására jut az alapállapotába. A nemegyensúlyi állapotú kondenzált anyagok egyik csoportját alkotják például a nanokristályos anyagok, de ide tartoznak az amorf anyagok is. Ez utóbbi esetben egy magashőmérsékletű egyensúlyi állapot befagy, a rendszer túlhűtött folyadékszerű metastabil állapotba kerül, amiből csak megfelelő termikus aktiválás hatására tud kimozdulni.

Ha valamilyen anyagot, annak gőz fázisából kiindulva elkezdünk hűteni, akkor az először cseppfolyós, majd szilárd halmazállapotot vesz fel. Ha ezeket a folyamatokat, különböző hűtési sebességek mellett a 1.3. ábrának megfelelően térfogat-hőmérséklet, V-T diagrammon ábrázoljuk, akkor két lényegileg eltérő V-T görbe figyelhető meg a hűtési sebesség függvényében



1.3. ábra Gáz halmazállapotból szilárd fázisba hűtve az anyagot két lehetséges utat járhatunk be. Az 1. út végén kristályos, míg a 2. út végén amorf fázis jön létre. [Zallen]

Az ábrán T_b jelöli a forráspontot, T_f a minta fagyáspontja, T_g pedig az ún. üvegátalakulási hőmérséklet. A T_g -vel rendelkező rendszereket üvegnek nevezzük. A folyadék-kristályos átmenetet a T_f -ben szakadás jelzi, a térfogat hirtelen lecsökken, a minta kikristályosodik. Kellően magas hűtési sebesség mellett azonban a folyamat jellege megváltozik, a folyadék másképp jut el a szilárd halmazállapotba. Az olvadáspontban a V-T görbe meredeksége semmilyen változást nem mutat, még alacsonyabb hőmérsékleten sem tapasztalunk hirtelen ugrást, a folyadék állapotból folytonosan, a görbe meredekségének megváltozásával jutunk a szilárd halmazállapotba. Az ábrán látható törési pont adja meg az üvegátalakulási hőmérsékletet.

A T_g feletti tartományt, ahol az anyag folyadékszerű tulajdonságokat mutat, túlhűtött folyadék állapotnak nevezzük. Ekkor nagy valószínűséggel megindulhat a nukleáció. Az amorf anyagok előállítása szempontjából ez a legkritikusabb tartomány.

A két folyamat a V-T görbén (folytonos, illetve szakadásos) termodinamikailag két különböző utat jelöl. Mindkét esetben fázisátalakulás következik be, vagyis a kezdeti és a végállapotok lényegesen különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkeznek. Az első esetben *elsőrendű* fázisátalakulás történik, ugyanis az intenzív mennyiség változásának hatására a mért extenzív mennyiségnek szakadása van. A második utat nem ez jellemzi, az ilyet *másodrendű* fázisátalakulásnak nevezzük, ebben az esetben az extenzív mennyiségek első deriváltjai ugranak, illetve mutatnak divergens tulajdonságokat. Megemlítjük, hogy az üvegátalakulás T_g hőmérséklete függ a hűtési sebességtől, ezért ezt kinetikusan kontrolált másodrendű fázisátalakulásnak nevezzük.

1.3. Motiváció

A hidrogén megfelelő tárolására a legideálisabb megoldás keresése még folyamatban van, ennek a TDK dolgozatnak a célja egy lehetséges irány vizsgálata.

Dolgozatomban megmutatom, hogy egy amorf szerkezetű $Mg_{65}Ni_5Cu_{20}Y_{10}$ összetételű fémüvegben milyen mikroszerkezeti és morfológiai változásokat idéz elő nagynyomású csavarás során alkalmazott nagyképlékeny deformáció, és ezek a változások milyen hatással vannak a vizsgált rendszer hidrogén-szorpció tulajdonságaira.

2. Kísérleti háttér

2.1. Minta előállítás

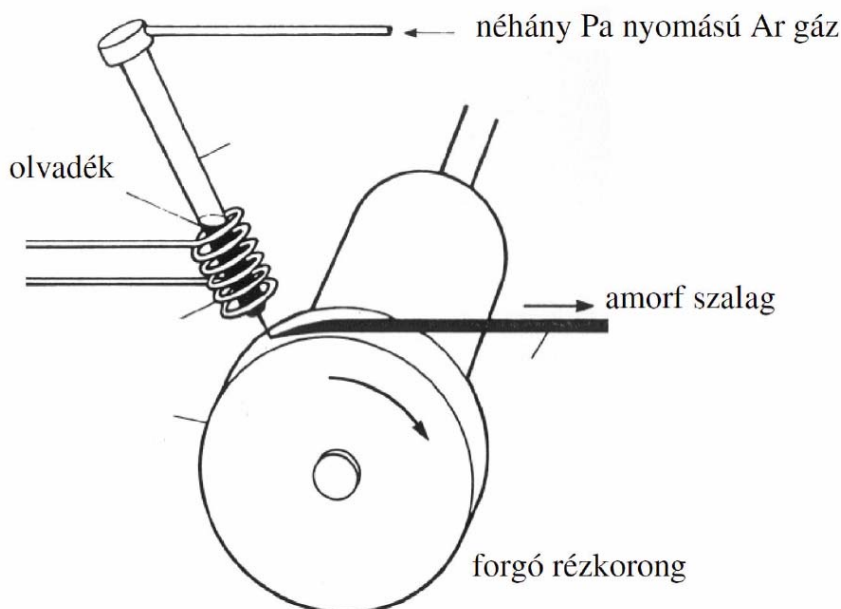
2.1.1. Öntecskészítés

A $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ mesterötvözet előállításához 99,9%-os tisztaságú Mg, Ni, Cu, és Y fémeket kvarccsőben indukciósan többször megolvasztottunk.

2.1.2. Gyorshűtés

Az amorf ötvözetek előállításának egyik legelterjedtebb módszere az ún. forgódobos gyorsűtés. A módszer alkalmazása során nagy tisztaságú fémeket egy kvarccsőben indukciós módon olvasztanak meg, majd néhány száz mbar nyomással egy gyorsan forgó hűthető rézkorong palástjára lőnek. Az eljárással akár 10^4 - 10^6 K/s hűtési sebesség is elérhető, amellyel 5-10 mm széles, 10-200 μm vastag amorf szalagok állíthatóak elő (lásd. 2.1. ábra).

Esetünkben a megolvasztott $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ ötvözet gyorsűtése során a forgó rézkorong kerületi sebessége 40 m/s volt.



2.1. ábra Egy forgódobos gyorsűtő berendezés vázlatos felépítése

2.1.3. Előkompaktálás

További vizsgálataink céljából a gyorsított $Mg_{65}Ni_{20}Cu_5Y_{10}$ szalagokat egy attritor segítségével felaprítottuk (lásd 2.2. ábra), majd 6mm átmérőjű és ~1mm vastag korongokká sajtoltuk. (lásd 2.3. ábra).



2.2.ábra A kiinduló fémüveg forgácsról készített felvétel



2.3. ábra Az őrleményből 6mm átmérőjű és ~1mm vastag korongok készülnek

2.1.4. Nagynyomású csavarás

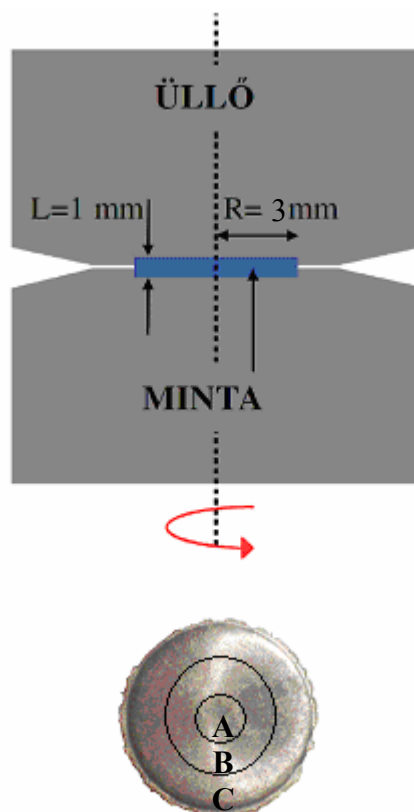
A nagy nyomású csavarás [High pressure torsion-HPT] technika alkalmazása során a nagy nyírási deformáció és nyomás hatása kombinálódik. A nagy nyomás megakadályozza a nagyobb repedések kialakulását és terjedését a mintában, így hatalmas képlékeny alakváltozás érhető el. A módszer alkalmazása során a korong alakú minta két üllő közé kerül (lásd 2.4 ábra), a nagy nyírási deformáció az alsó üllő forgatásával és a felső fixen tarásával valósul meg. A sugár és az eltelt idő függvényében a deformáció a következő összefüggéssel adható meg:

$$\varepsilon(r, t) = \frac{\omega \cdot t \cdot r}{L} = 2\pi \frac{N \cdot r}{L}, \quad (2.1)$$

ahol L a minta vastagsága, ω a forgatás szögsebessége, N pedig a fordulatok száma. A nagynyomású csavarás az előkompaktált mintákon 4GPa-os nyomás és $\omega=2\pi$ 1/min-os szögsebesség mellett szobahőmérsékleten történt, a korongok végső vastagsága $L=500 \mu m$.

Vizsgálatainkhoz $N=0$, $N=1$, $N=2$ és $N=5$ teljes fordulattal deformált mintasorozatot készítettünk. Mivel a deformáció mértéke függ a középponttól mért távolságtól (lásd 2.1. egyenlet), ezért a korongokon sugárfüggő méréseket is végeztünk melyek helyét a 2.4. ábrán

A,B és C szektorokkal jelöltük. Az egyes korongok különböző szektoraihoz tartozó deformáció átlagos értékeit az 1. táblázat mutatja.



2.4 ábra A HPT berendezés sematikus rajza, és egy előállított korong felületéről készített optikai felvétel

ε	A	B	C
N=1	6	19	31
N=2	13	38	63
N=5	31	94	157

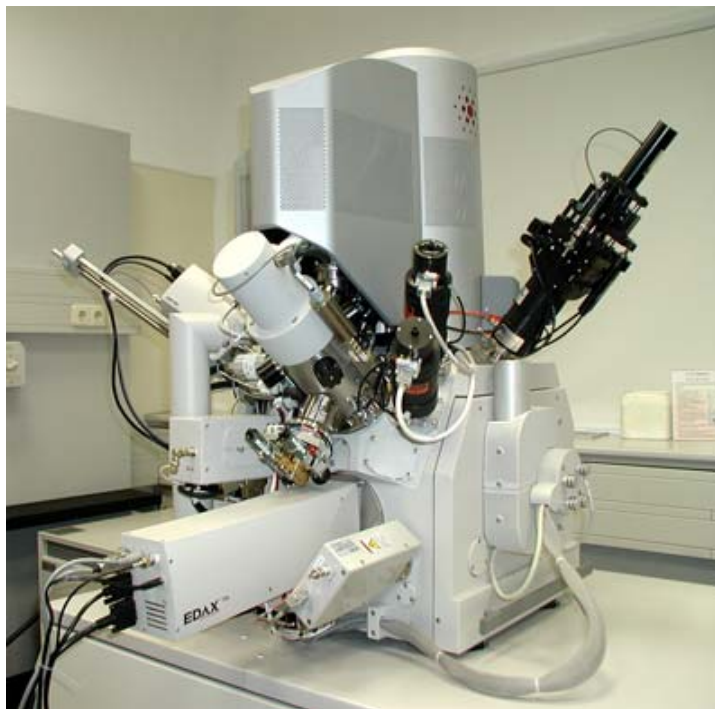
1.táblázat Az egyes korongok különböző szektoraihoz tartozó deformáció értékei

2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

A világunk megismerésében régóta fontos szerepet játszanak mikroszkópjaink, hiszen ismereteink összegyűjtésénél természetes igény, hogy láthatóvá és megvizsgálhatóvá tegyünk számunkra szabad szemmel nem látható dolgokat. Ez az igény sok esetben egyre nagyobb felbontóképességet követel, olyan nagyítást, melyet egy optikai mikroszkóp már nem tud teljesíteni. Ilyenkor lép a képbe az elektronmikroszkópia.

Mint a neve is mutatja ennél a berendezésnél nem fotonokkal, hanem elektronokkal pásztázzuk a vizsgálni kívánt anyagot és ennek következményeként a képalkotás is különbözik egy optikai mikroszkópétól. Az elektronmikroszkóp nem csak a visszaszórt elektronokat (BSE) detektálja, hanem az anyag felületéről kilépő úgynevezett szekunder elektronokat (SE), és röntgen fotonokat (EDX) is. Ezeket különböző detektorok gyűjtik össze, majd az adatok kiértékelése után jön létre a mikroszkópiai kép. Az anyagtudományban fontos szerepet játszik, hiszen nagy felbontású és mélységélességű képet tud alkotni az anyag felszínének morfológiájáról. Sőt a detektoroktól függően más ismérvek is vizsgálhatóak, ilyen például az anyagi összetétel.

Felvételeinket az ELTE Természettudományi karán jelenleg üzembe helyezett FEI Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóppal (lásd 2.5. ábra) készítettük, ami a szokásos elektronforráson kívül egy gallium ionforrással is rendelkezik. Ezek mindegyike alkalmas képalkotásra, de az ionnyaláb segítségével az anyag felületének megmunkálása is lehetővé válik.



2.5. ábra Az ELTE TTK-n található FEI Quanta 3D kétsugaras pásztázó elektronmikroszkóp

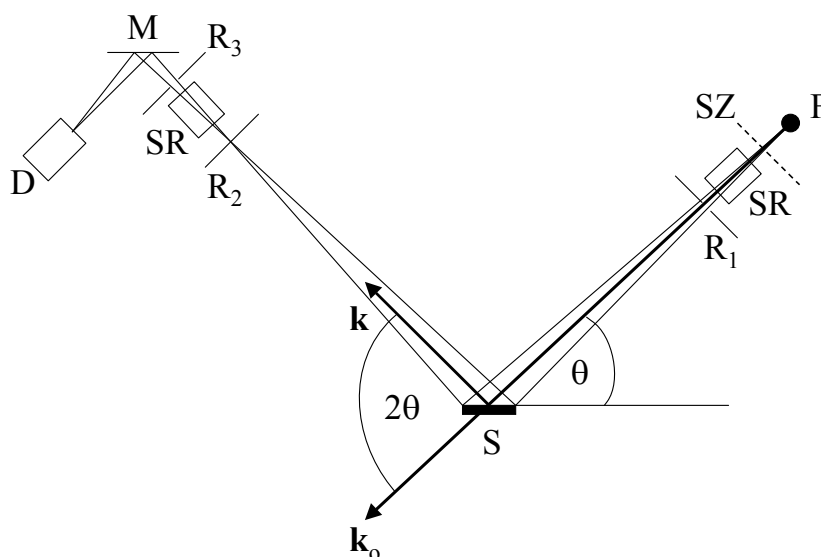
A keresztmetszeti felvételek elkészítéséhez a korong alakú mintáinkat kettévágtuk, gyantába öntöttük és megpolíroztuk. A részletesebb mikroszerkezeti vizsgálatokhoz fókuszált ion-nyaláb (FIB) segítségével $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ alapterületű árkokat ástunk a minták felületének különböző pontjaiba.

2.3. Röntgendiffrakció

A röntgendiffrakció az anyagtudomány egyik legalapvetőbb vizsgálati módszere. A röntgensugárzás elhajlásával kapott intenzitásmaximumok térbeli helyzetéből és relatív erősségéből meghatározhatjuk ismeretlen anyagok kristályszerkezetét, valamint a csúcsok alakjából a kristályszemcsék méretét, a bennük elhelyezkedő kristályhibák típusát és mennyiségét.

2.3.1. Pordiffrakció

Pordiffrakcióról akkor beszélünk, amikor a besugárzott térfogatban nagy számú, véletlenszerűen orientált kristályszemcse helyezkedik el. Ekkor a diffrakciós mérés eredményeként kapott diffraktogram intenzitáseloszlása nem változik a minta forgatásakor. A gyakorlatban egy pordiffrakciós mérésben megmérjük a minta körül a szórt sugárzás intenzitáseloszlását a 2θ függvényében. A geometriai elrendezésből következik az is, hogy a mintára eső és az arról visszaverődő sugárnyaláb mintával bezárt szöge végig állandó marad a mérés során. Ennél az elrendezésnél mindig csak a minta felületével közel párhuzamos rácssíkokról látunk a detektorba reflektálódott sugárzást.



2.6. ábra. A pordiffraktométer felépítése. *F* – röntgen sugárforrás, *SZ* – szűrő, *SR* – Soller-rés, *S* – minta, *R*₁, *R*₂, *R*₃ – rések, *M* – monokromátor, *D* – detektor

Emiatt alkalmas a módszer porok vizsgálatára (az elnevezése is innen származik), hiszen ott a szemcsék teljesen véletlen elrendeződése miatt minden rácssík előfordul, mint a minta felületével párhuzamos sík, így minden síkról reflektálódik a beeső nyaláb, és kapunk jelet róla a detektorban. Amorf anyagok vizsgálatára is hasonló okokból alkalmas. Hiszen ott nem beszélhetünk hagyományos kristályszerkezetről, illetve rácssíkokról, az elrendezés több "rácsállandónyi, helyesebben inkább átlagos első szomszéd távolságnyira már teljesen véletlenszerűnek tekinthető, így minden tipikus elrendeződés megjelenik a minta felületével párhuzamosan. A mérések során használt Philips Xpert típusú pordiffraktométer felépítését a 2.6. ábra mutatja.

2.3.2. Nagyfelbontású röntgendiffrakció

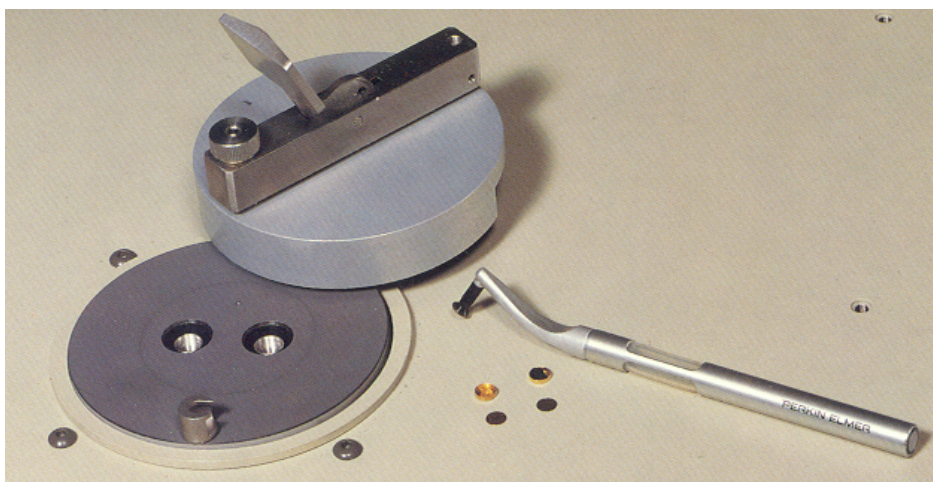
Kisméretű minták esetén a hagyományos réz anódos röntgensövek már nem biztosítanak elég intenzitást a megfelelő minőségű röntgendiffraktogramok előállításához. A röntgenső anódját forgatva elérhető, hogy az elektronok nem mindig ugyanarra a helyre csapódnak be, aminek segítségével a kijövő röntgennyaláb intenzitása nagyjából a tízszeresére növelhető. Méréseinkben réz anódos Nonius FR 591 Ge monokromátorral felszerelt berendezést használtunk 45 kV-os és 80 mA-es beállítás mellett. A röntgensugár által lefedett terület nagysága $100 \times 300 \mu\text{m}^2$ volt.

A mintán diffraktálódó röntgen-fotonokat a mintától 33 cm sugarú kör húrján elhelyezett $25 \times 10 \text{ cm}^2$ -es IP [Image-Plate]-n gyűjtöttük be (FUJI BAS MS2025). A méréseket képfeldolgozó szoftverek és az azokon végrehajtott korrekciók segítségével dolgoztuk fel.

2.4. Kalorimetria

A dinamikus kaloriméterek (differential scanning calorimetry [DSC]) ideális eszközök különböző anyagokban lejátszódó hőeffektussal járó folyamatok gyors vizsgálatára. A mérés során a két mintatartóban elhelyezett mérendő, ill. referenciaminta hőmérséklete lineárisan növekszik az idő függvényében. A kapott jel arányos a két minta lineáris hőmérsékletnövekedéséhez szükséges teljesítmények különbségével. Ily módon, ha a mérendő mintában hőelnyeléssel (endoterm) vagy hőleadással (exoterm) járó folyamat játszódik le, a kimenő jelen egy pozitív vagy negatív csúcsot kapunk. A csúcsok helyzetéből és alakjából következtetni lehet a lezajlott átalakulások jellegére és egy sor, az átalakulásra jellemző paraméter meghatározható. Ilyenek például az átalakulási hőmérsékletek, az átalakuláshoz szükséges hő, az átalakulás aktiválási energiája, stb.

Méréseinket egy Perkin Elmer típusú (lásd 2.7. ábra) teljesítménykompenzációs kaloriméterrel végeztük a 300 K–800 K közötti tartományban, 20 K/min állandó sebességgel. A mérések során alumínium mintatartót és argon védőgázt használtunk. Minden mérést egy második felfűtés is követett, az alapvonal pontosabb meghatározása érdekében.



2.7. ábra Perkin Elmer DSC mérőfeje

2.5. Nagynyomású kalorimetria

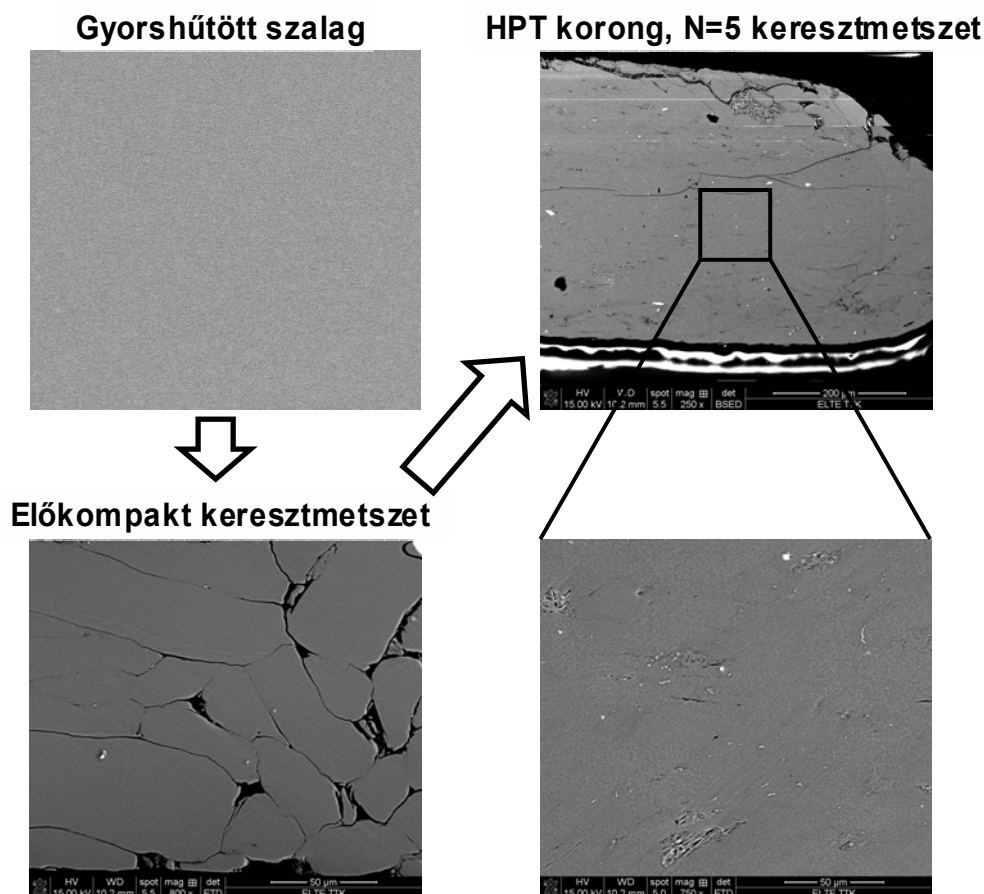
A hidrogén felvétel tulajdonságainak vizsgálatára kiválóan alkalmas a nagynyomású kalorimetria (High pressure differential scanning calorimetry [HP-DSC]), melynek működése a hagyományos DSC-khez hasonló, de a mérések inert atmoszféra helyett nagynyomású hidrogén gázban történnek. A kísérleteket a szófiai egyetemen található Setaram Sensys Evo TG-DSC berendezésen végeztük 50 bar nyomás alatt, 300 K–440 K hőmérséklettartományban. 20 K/min fűtési sebesség mellett. Annak érdekében, hogy a hidrogén felvétel paraméterei összehasonlíthatóak legyenek a kristályos szerkezet esetén tapasztalhatóakkal, a gyorshűtött szalag egy darabját 800 K-re felfűtöttük, majd ezen az átkristályosított mintán is megtörtént a hidrogén adszorpció vizsgálata.

3. Kísérleti eredmények

3.1. Mikroszerkezet

3.1.1. Az N csavarásszám hatása

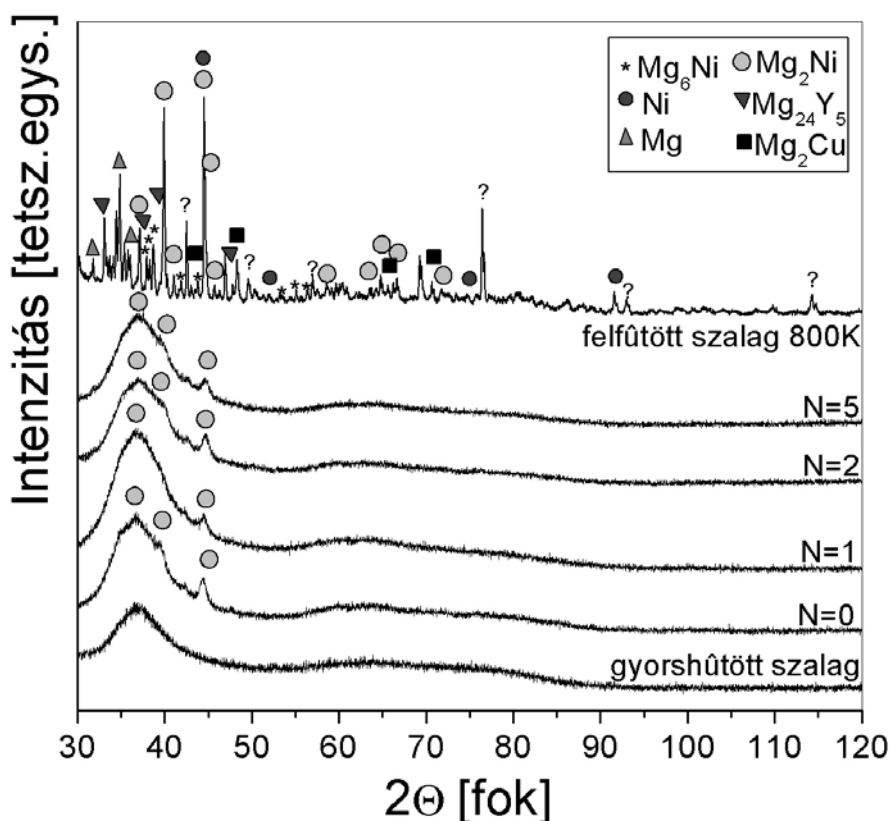
Az elektronmikroszkópos felvételeken (lásd 3.1. ábra) jól nyomon követhető, hogy a nagy képlékeny deformáció hatására a gyorshűtött $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ ötvözetben mikroszerkezeti változások következtek be. A szalag felvételén megfigyelhető jellegtelen, kontraszt nélküli morfológia a homogén szerkezetű amorf anyagok sajátja. Az EDX fotonok energiájának analízisével megállapított összetétel (Mg: 64.4 at.%, Cu: 5.6 at.%, Ni: 20.7 at.%, Y: 9.3 at.%) jó egyezést mutat a nominális összetétellel.



3.1. ábra A gyorshűtött szalag, az előkompaktált korong, és a HPT során $N=5$ teljes fordulattal deformált korong SEM felvételei

A szalagok őrlményéből kompaktált korong keresztmetszeti képén még láthatóak az egyedi amorf szalagdarabkák viszont a homogén mátrixban néhány apró folt is megjelenik, melyek arra utalnak, hogy kisebb gócokban rendezettség alakult ki.

Ehhez az állapothoz képest, további változást figyelhetünk meg a HPT-vel deformált korong (N=5) keresztmetszetéről készült felvételen. Az előkompaktált állapotban még jól kivehetőek a határfelületek, amelyek a nagynyomású csavarás után szinte teljes mértékben eltűnnek. Ezzel párhuzamosan különböző összetételű világosabb és sötétebb kristályos kiválások dominálnak, melyek megszakítják az amorf szerkezet homogenitását. A 3.1.ábra HPT korongjának felvételén elnyújtott fehér kiválások összetétele: Mg: 34.2 at.%, Cu: 6.8 at.%, Ni: 45.2 at.%, Y: 13.7 at.%. Ugyanekkor a homogén mátrix: Mg: 63.4 at.%, Cu: 5.8 at.%, Ni: 19.0 at.%, Y: 11.8 at.%. A HPT korong felszínének közelében szerteágazó repedéseket is megfigyelhetünk, melyek nagy valószínűséggel a zárt geometriájú csavarás során a minta belsejében ébredő hatalmas feszültségnek köszönhetőek.



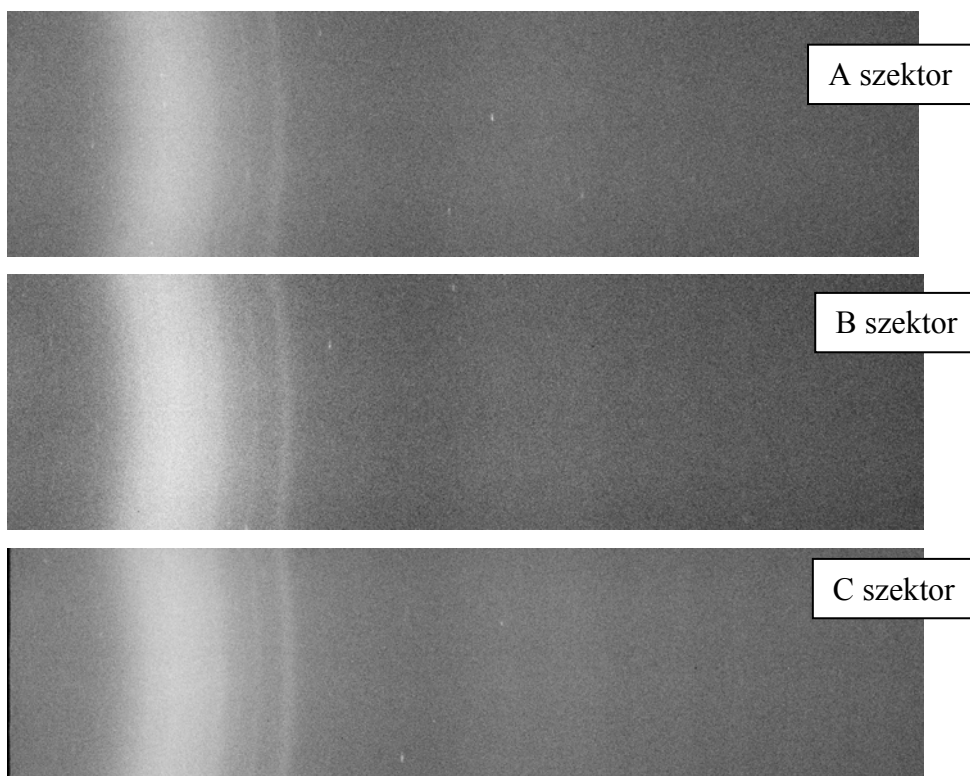
3.2. ábra Az amorf szalag, a HPT során különböző mértékben deformált korongok és a kristályos szerkezetű szalag röntgendiffraktogramjai

A deformáció során a mikroszerkezetben bekövetkező változásokra a röntgendiffrakció eredményeiből is tudunk következtetni. A 3.2. ábra az amorf szerkezetű gyorshűtött szalag, a nagynyomású csavarással különböző mértékben deformált korongok és a 800 K-re felfűtött és teljesen átkristályosodott szalag diffraktogrammjait mutatja. A gyorshűtött szalag felvételén két kiszélesedett és elkent csúcsot (halót) láthatunk, ami a már eddig is feltételezett amorf szerkezetre utal, hiszen a diszkrét csúcsok hiánya pontosan a kristályos szerkezetre jellemző rácscsíkok hiányára utal.

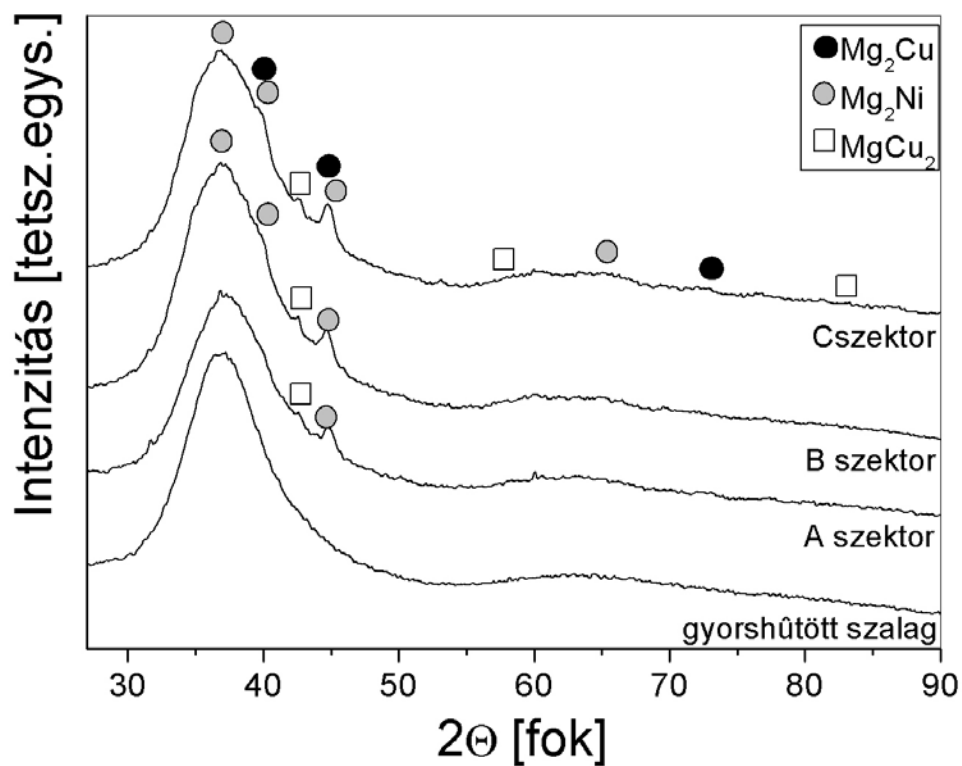
A deformált korongok diffraktogramja meglehetősen hasonló a szalagéhoz, de itt az amorf halóra szuperponálódik néhány a kristályos szerkezetre utaló diffrakciós csúcs is. A pordiffrakció a minta nagy térfogatából érkező röntgensugarak intenzitásának átlagát méri, ezért a diffraktogramm jellege most is megerősíti az eddigi következtetéseinket. A mintákban még mindig az amorf hányad a meghatározó, de a rendezetlen mátrixban előfordulnak kisebb méretű kristályos tartományok is. A diffrakciós csúcsok helyzetéből megállapítható hogy ezek a kristályos kiválásokat elsősorban a hexagonális szerkezetű Mg_2Ni kétkomponensű vegyület fázis alkotja. A kis intenzitású csúcsok szélességéből kvantitatív módon nem tudtuk meghatározni ezen krisztallitok méretét, de azt mindenképp kijelenthetjük, hogy nm-es nagyságrendbe esik.

3.1.2. A nyírási deformáció mértékének hatása

A mikroszerkezeti változások deformációtól való függésének feltérképezéséhez nagyfelbontású röntgendiffrakciós felvételeket készítettünk a legnagyobb mértékben deformált N=5-ös mintán, a korong felszínén három helyen: a középpontban (A szektor), a fél sugárnál (B szektor), és a korong szélén (C szektor). Az IP által rögzített kétdimenziós intenzitásprofilokon látható, hogy mindegyik szektor esetén felismerhető az amorf szerkezetre jellemző elkent gyűrű, amely mellett kivehető néhány további keskeny és éles körvonal is, utalva a kristályos fázis jelenlétére (lásd 3.3. ábra). A hasonló karaktereken túl kis különbség is fellelhető az egyes szektorok szerkezete között (lásd 3.4. ábra). A korong széle felé haladva a hexagonális Mg_2Ni kristályokhoz tartozó intenzitáscsúcsok megnőnek, sőt a korong peremén egyéb kristályos fázisok (Mg_2Cu és $MgCu_2$) csúcsai is megjelennek.



3.3. ábra Az $N=5$ -ös minta felszínének különböző pontjaiban az Image Plate által rögzített kétdimenziós intenzitás eloszlások



3.4. ábra Az $N=5$ -ös minta különböző pontjaihoz, illetve az amorf szalaghoz tartozó nagyfelbontású diffraktogrammok

A nagyfelbontású forgóanódos röntgendiffrakció a nagy intenzitásnak köszönhetően sokkal pontosabb eredményeket ad, mint a pordiffrakció, ezeket az eredményeket már arra is felhasználhatjuk, hogy megbecsüljük az amorf hányad nagyságát a vizsgált N=5-ös minta különböző pontjaiban. Az amorf térfogati hányad nagysága a középponttól mért távolság (r) függvényében az alábbi képlet alapján számolható:

$$\Psi(r) = \alpha(r) \frac{I_{\text{korong}}^r(2\Theta_{\text{ref}})}{I_{\text{szalag}}(2\Theta_{\text{ref}})}, \quad (3.1)$$

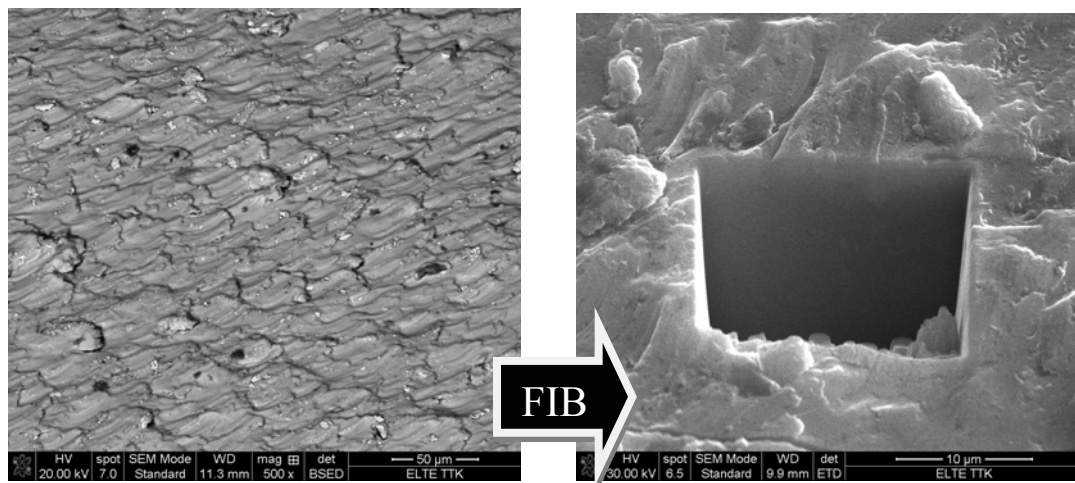
ahol $I_{\text{korong}}^r(2\Theta_{\text{ref}})$ és $I_{\text{szalag}}(2\Theta_{\text{ref}})$ az intenzitás értéke a legnagyobb mérhető $2\Theta_{\text{ref}}$ szög esetén, rendre a korong középpontjától r távolságban és a szalagon mérve. Az $\alpha(r)$ együttható azt a lehető legnagyobb értéket jelöli, ami mellett minden 2Θ szög esetén teljesül az $I_{\text{disk}}^r(2\Theta) - \alpha(r) \cdot I_{\text{ribbon}}(2\Theta) > 0$ egyenlőtlenség. Mivel a $2\Theta_{\text{ref}}$ szögnél mért intenzitás értéke arányos a besugárzott térfogattal, azaz a megvilágított felület és a behatolás mélységének szorzatával, ezért kémiaiilag közel azonos anyagok esetén azonos értéket kapunk. Itt jegyezzük meg, hogy a röntgenfotonok behatolási mélysége minden esetben minden esetben kisebb a minta vastagságánál, azaz a mintáink esetén teljesül a:

$$\frac{I_{\text{korong}}^r(2\Theta_{\text{ref}})}{I_{\text{szalag}}(2\Theta_{\text{ref}})} \approx 1, \quad (3.2)$$

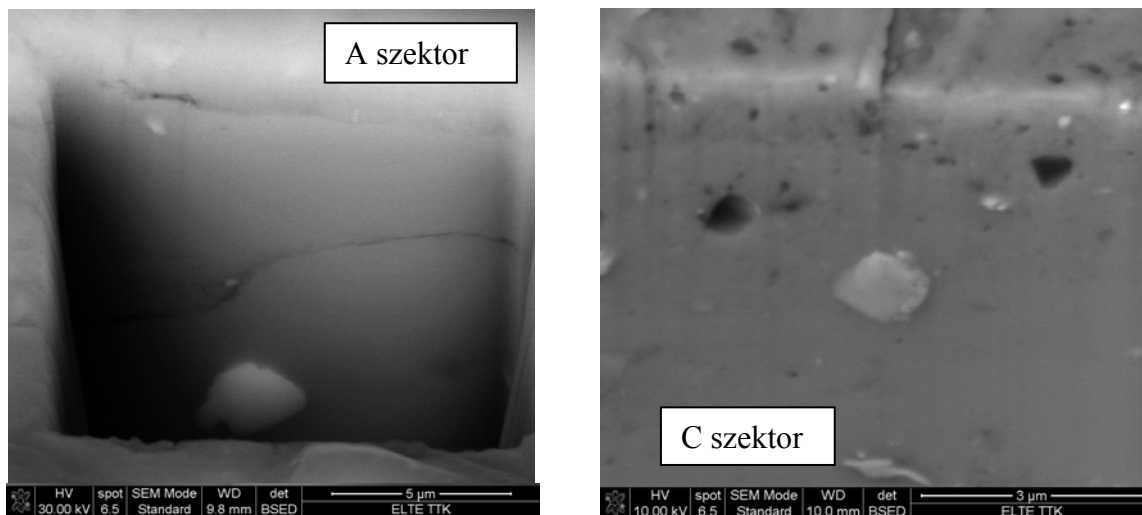
közelítés. Vagyis az amorf hányad az $\alpha(r)$ együtthatóval becsülhető. Ez alapján a vizsgált korongunk közepén és szélén: $\Psi(r=0) \sim 92\%$ és $\Psi(r=R) \sim 96\%$.

A deformáció függő mikroszerkezet további megismerése érdekében az N=5-ös korongon részletesebb morfológiai vizsgálatokat is végeztünk. A 3.5. ábrán látható SEM felvétel a mikroszkóp ionnyalábjának segítségével ásott árkot mutatja. Az legkisebb nyírási deformációnak kitett A szektor felvételein a homogén amorf mátrixban néhány $\sim 1 \mu\text{m}$ átmérőjű kristályos kiválás észlelhető (lásd 3.6. ábra). A korábbi nagyfelbontású röntgendiffrakciós eredmények alapján arra következtethetünk, hogy ezeket a blokkokat főleg Mg_2Ni alkotja. A C szektorban, ezzel ellentétben sokkal több kristályos szemcsét figyelhetünk meg, melyek átmérője a 30–500 nm nagyságrendbe esik. Az eltérő kontraszt arra utal, hogy összetételük is különböző (lásd 3.6. ábra).

Mint a fentiekben megállapítottuk, a kristályos térfogati hányad ($1 - \Psi(r)$) a sugár mentén csak enyhén változik annak ellenére, hogy a morfológia jelentős eltéréseket mutat a deformáció mértékétől függően. A 3.4. ábrán megfigyelt széles kristályos csúcsok arra utalnak, hogy még a kisebb kristályos tartományokat is több koherensen szóró tartomány építi fel.



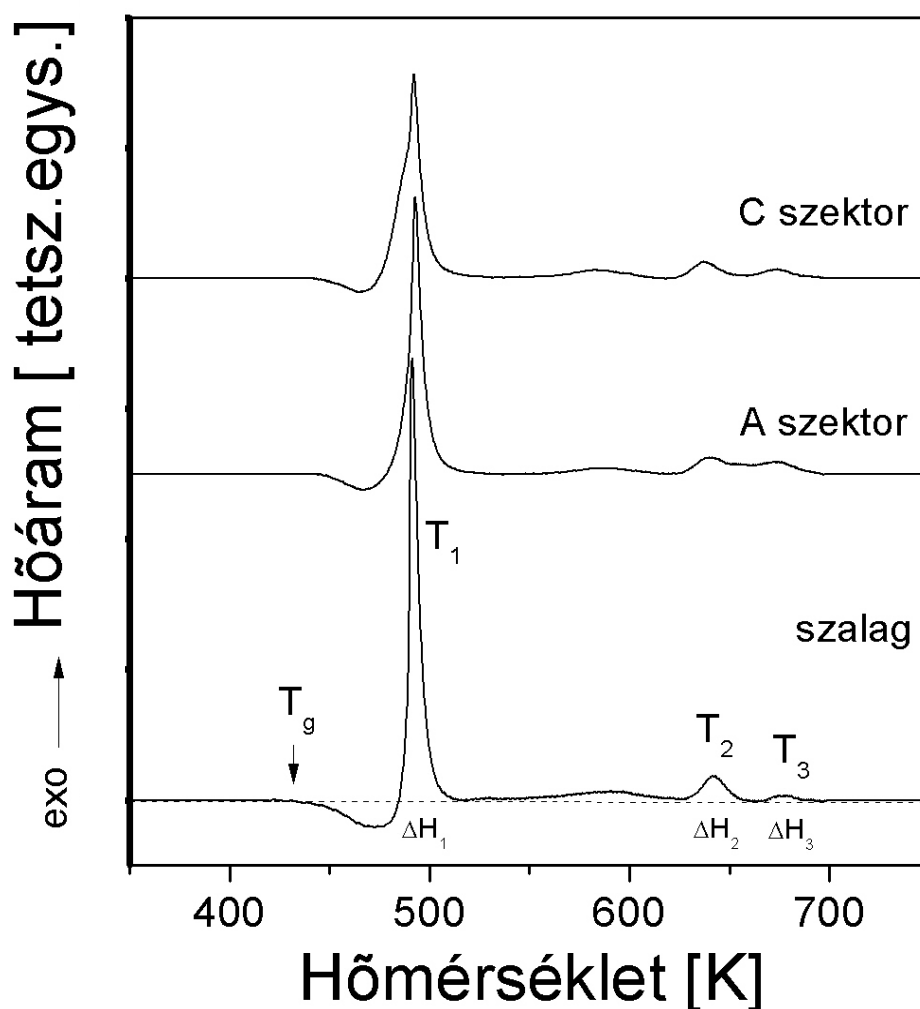
3.5. ábra Az $N=5$ -ös korong felszínének egy tetszőleges pontjáról készített SEM felvétel, és az ionnyaláb (FIB) által ásott árok



3.6. ábra A korong A és C szektorában ásott ároknak a korong síkjára merőleges felületéről készített SEM-FIB felvételek

3.2. Termikus vizsgálatok

A $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ gyorsított szalag és az $N=5$ teljes fordulattal deformált korong A és C szektorjának dinamikus kaloriméterrel felvett termogramjai a 3.7. ábrán láthatóak. Az amorf szalag görbéjén megfigyelhető, hogy a folyamatos felfűtés során először $T_g = 444\text{ K}$ hőmérsékleten endoterm üveg átalakulást tapasztalunk, amit egy exoterm csúcs követ $T_1 = 491\text{ K}$ -nél. Később $T_2 = 642\text{ K}$ és $T_3 = 678\text{ K}$ hőmérsékleteknél még tapasztalható egy-egy kevésbé intenzív átalakulás.

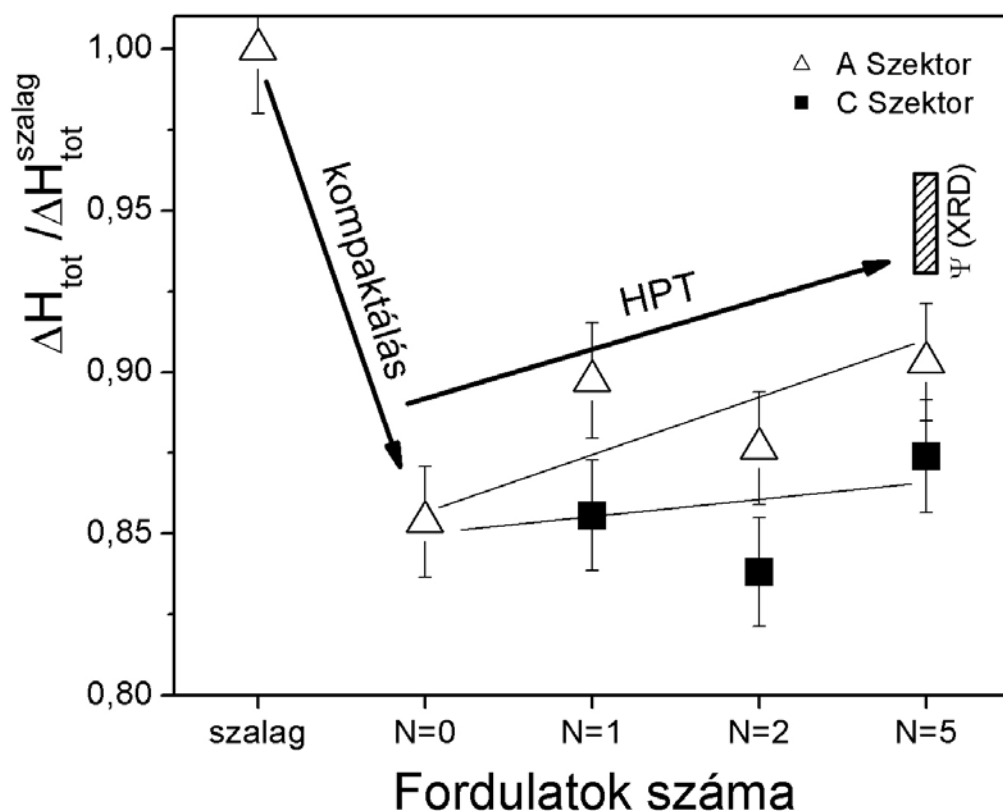


3.7. ábra Az amorf szalag és az $N=5$ -ös minta különböző mértékben deformált szektorainak DSC-görbéi

Átalakulási Hőmérséklet (K)	T _g	T ₁	T ₂	T ₃
Gyorskűtött szalag	444	491	642	678
N=5 A szektor	445	492	640	674
N=5 C szektor	447	494	637	673

2. táblázat Átalakulási hőmérsékletek értékei a szalag és az N=5-ös korong A és C szektorának esetén

A HPT-vel deformált minták esetén a deformáció növekedésével a T_g és T₁ értéke kicsit magasabb hőmérsékletek felé tolódik (lásd 2. táblázat), ami a kialakul szerkezet megnövekedett termikus stabilitására utal. Ezzel szemben T₂ és T₃ értéke egyre alacsonyabb lesz, aminek oka, hogy a kristályos kiválások miatt a visszamaradó amorf mátrix összetétele megváltozik, összhangban az EDX eredményekkel.



3.8. ábra ΔH_{tot} / ΔH_{tot}^{szalag} értékek a fordulatok számának függvényében a korongok A és C szektorán

Ha feltételezzük, hogy a felfűtések során a mintáinkban felszabaduló összes entalpia ($\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$) teljes egészében az amorf szerkezet kristályosodásának tulajdonítható, akkor a deformációnak hatással kell lennie ΔH_{tot} értékére is. Ebben az esetben a $\Delta H_{\text{tot}} / \Delta H_{\text{tot}}^{\text{szalag}}$ hányados értéke a HPT-vel megcsavart korongok esetén az amorf térfogati hányad értékével megegyező.

A 3.8. ábrán a $\Delta H_{\text{tot}} / \Delta H_{\text{tot}}^{\text{szalag}}$ hányadosok értékeit a fordulatok N számának függvényében ábrázoltuk. Azonnal szembetűnő, hogy már a kompaktálás után $\Delta H_{\text{tot}} / \Delta H_{\text{tot}}^{\text{szalag}}$ ugrásszerűen lecsökken 85%-ra, ám a csavarás hatására ezután mégis növekvő tendencia tapasztalható mind a korongok közepén (A szektor) mind a széleken (C szektor). A növekedés a középső részeken egy kicsit nagyobb mértékű mint a széleken. Az N=5-ös korong A és C szektora esetén a nagyfelbontású röntgendiffrakció eredményeként meghatározott amorf hányad értékei ($\Psi(r=0)=92\%$ és $\Psi(r=R)=96\%$) a most kapott $\Delta H_{\text{tot}} / \Delta H_{\text{tot}}^{\text{szalag}}$ értékekhez (90% és 87%) képest némi eltérést mutatnak, ami arra utal, hogy a kialakuló kristályos nukleuszok felületi energiája is hatással van ΔH_{tot} értékére.

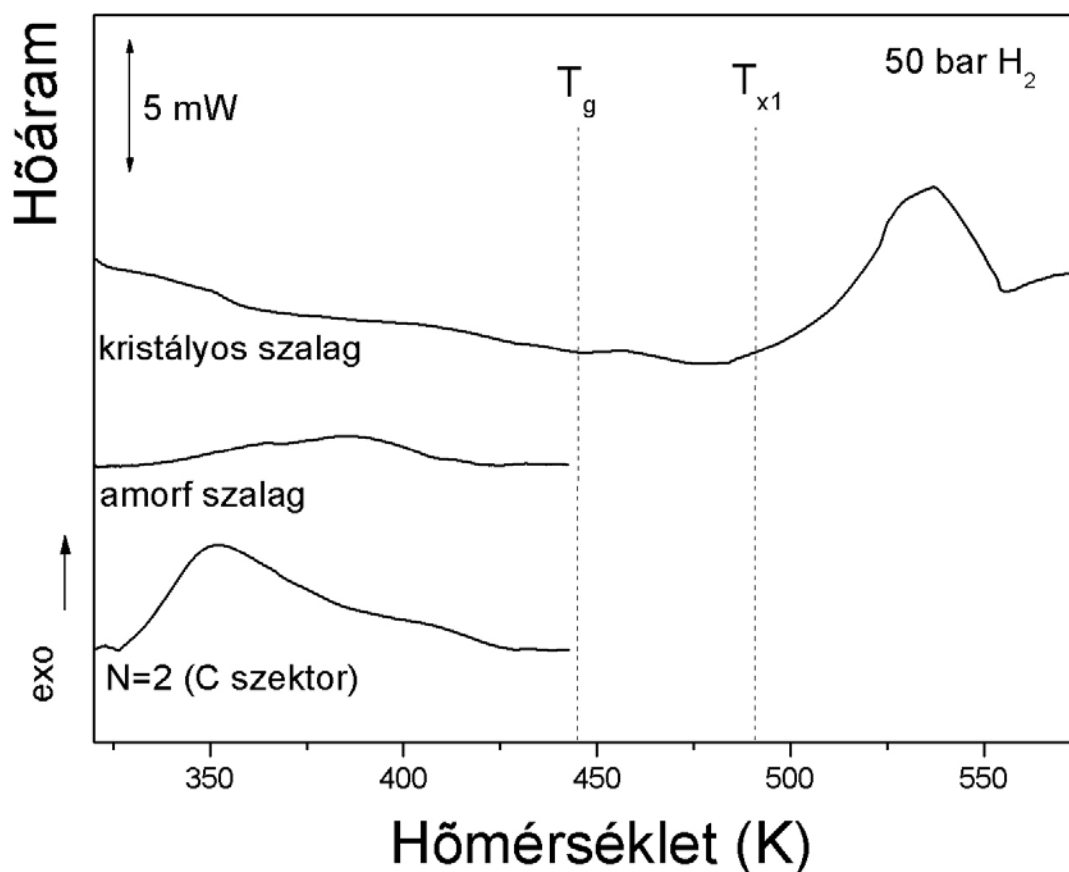
3.3. Hidrogén-szorpció

A $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ ötvözetből készült mintáink közül először a tisztán amorf szerkezetű gyorshűtött szalag, az N=2-es korong és az átkristályosított szalag eredményeit hasonlítjuk össze (3.9. ábra). A kristályos állapot esetén egy határozott exoterm csúcsot figyelhetünk meg a 480 K–550 K hőmérséklettartományban, ami a maximumát $T=537$ K-nél éri el. A görbe alatti terület alapján az entalpiaváltozás értéke $\Delta H=49$ J/g Ez az átalakulás a mintatérbe bepumpált hidrogén megkötésének tulajdonítható, miközben a mintában legalább részlegesen kialakul egy hidridfázis.

Az amorf szalag HP-DSC görbében, még az üvegátalakulási hőmérséklet alatt egy kevésbé látványos, elnyújtott csúcs található. Az ehhez tartozó entalpiaváltozás $\Delta H=47$ J/g, ami nagyjából megegyezik a kristályos minta esetén mért értékkel, de ahhoz képest itt sokkal alacsonyabb hőmérsékleti tartományban zajlott le a hidrogén megkötése (a csúcs maximuma $T \sim 390$ K), ami az amorf rendszer alkalmazási potenciálját jelentősen növeli. Az sokkal alacsonyabb szorpciós hőmérsékletet a szerkezeti eltérések okozzák, például az amorf fázisra jellemző kisebb atomsűrűség, és a nagyobb szabadtérfogat, mely tulajdonságok

segítik a hidrogén diffúzióját. A ΔH értékekben mutatkozó hasonlóság alapján arra következtethetünk, hogy a felvett hidrogén mennyisége független a mikroszerkezettől.

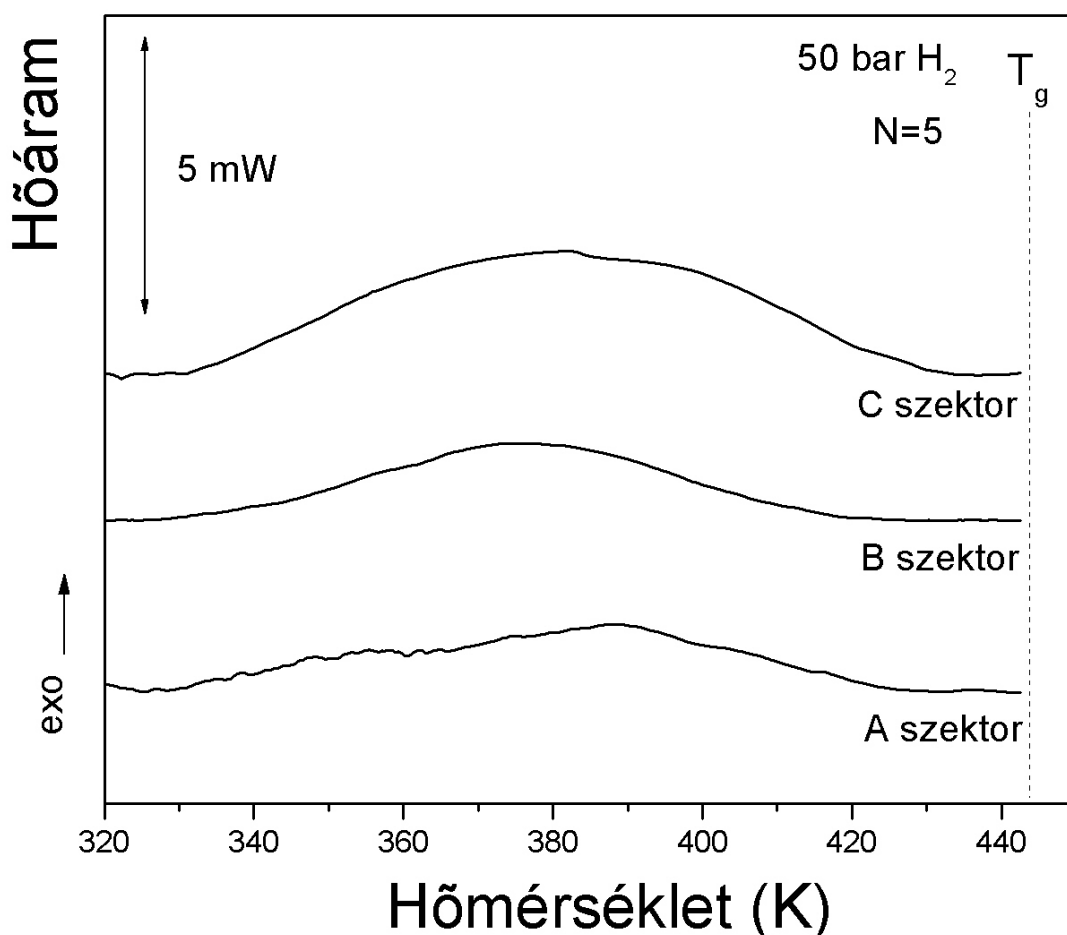
A hidrogén-szorpció az amorf szalaghoz hasonlóan alacsony hőmérsékleten (310 K–420 K) zajlik az N=2-es korong esetén is, de a leadott entalpia itt jelentősen megnő: $\Delta H = 145 \text{ J/g}$. Ez az érték 0.65 tömegszázalékos hidrogén megkötést jelent. Korábban láttuk (lásd 3.2.ábra), hogy a deformáció hatására az amorf mátrixban a kiváló hidrogéntároló tulajdonságokkal rendelkező Mg_2Ni intermetallikus fázis képződik, ami a rendszer hidrogéntároló kapacitását jelentősen javítja.



3.9. ábra Nagynyomású DSC görbék az amorf szalag, az átkristályosított szalag és az N=2-es korong esetén

A $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ ötvözetből készült N=5-ös minta eltérő mértékben deformált szektorainak nagynyomású DSC görbéi a 3.10. ábrán láthatóak. Az N=2-es koronghoz hasonlóan a hidrogén-szorpció alacsony hőmérsékleten (300 K–420 K) történik, de az alacsonyabb entalpia értékek (A szektor 15 J/g, B szektor 41 J/g és C szektor 73 J/g) alapján a megkötött hidrogén mennyisége kisebb.

Az értékek azt mutatják, hogy a középponttól mért távolság függvényében növekvő deformáció egyre több megkötött hidrogént jelent. Korábban megállapítottuk, hogy az amorf térfogati hányad közel azonosnak tekinthető a korong különböző pontjaiban, ezért a sugár függvényében változó hidrogéntároló kapacitás oka az amorf és kristályos fázis közötti határfelület térfogati hányadának jelentős megnövekedése a korong szélén.



3.10. ábra Az N=5-ös minta A,B és C szektora esetén a HP-DSc által felvett termogrammok

4. Összefoglalás

- Gyorshűtött amorf $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ szalagokból korongokat sajtoltunk, majd a HPT berendezés segítségével nagy képlékeny deformációnak vetettük alá őket. A HPT során létrejövő deformáció nagysága függ a csavart fordulatok számától, de egy-egy korongon belül a középponttól mért távolságtól is.
- A mikroszerkezeti vizsgálatok alapján, melyekhez pásztázó elektronmikroszkópot, pordiffrakciót és nagyfelbontású röntgendiffrakciót használtunk, átfogó képet kaptunk a HPT hatására létrejövő struktúrabeli változásokról. A deformáció eredményeként Mg_2Ni kristályos kiválások jöttek létre a kezdetben teljesen amorf mátrixban. A kristályos fázis térfogati hányada a minta egészében $\sim 4\text{-}8\%$, és ez az érték a sugár függvényében alig változik, a mikroszerkezetben mégis alapvető eltérés mutatkozik a korongok közepe és széle között. A forgástengely közelében csak néhány viszonylag nagyobb ($\sim 1\text{ }\mu\text{m}$) átmérőjű kristályos blokk alakul ki, míg a peremhez közeledve kisebb méretű, ám egyre több kristályos kiválás figyelhető meg, melyek átmérője 30 nm és 500 nm között mozog.
- Nagynyomású kalorimetriás mérések eredményeként megállapítottuk, hogy teljesen amorf állapotban a hidrogén-adszorpció jóval alacsonyabb hőmérsékleten ($\sim 390\text{ K}$) történik, mint kristályos fázisban.
- Az alacsony adszorpciós hőmérséklet megtartása mellett, a hidrogéntároló kapacitás jelentősen növelhető a nagynyomású csavarás segítségével. A többlet hidrogén megkötése a deformáció hatására létrejövő Mg_2Ni kristályos szemcséknek köszönhető.

A témavezető, dr. Révész Ádám, az eredményeket egy nemzetközi konferencián bemutatta (ISMANAM 2011 Gijón, Spanyolország). Az eredményeket egy nemzetközi referált folyóiratban publikáltuk:

Á. Révész, Á. Kis-Tóth, L.K. Varga, E. Schafner, I. Bakonyi, T. Spassov: Hydrogen storage of melt-spun amorphous $\text{Mg}_{65}\text{Ni}_{20}\text{Cu}_5\text{Y}_{10}$ alloy deformed by high-pressure torsion, Int. J. Hydrogen Energy 2012 (nyomtatás alatt)

Felhasznált irodalom

Fátay D., Révész Á., Spassov T., Journal of Alloys and Compounds 399 (2005) 237-241.

Fátay Dániel, Doktori értekezés, Hydrogen storage in Mg based alloys, 2010

Henits P., Révész Á., Varga L.K., Kovács Zs., Intermetallics 19 (2011) 267-275.

Oelerich W., Klassen T., Bormann R., J. Alloys Compd. 315 (2001) 237-242.

Schlapbach L., Züttel A., Nature 414 (2001) 353-358.

Varin R.A, Czujko T., Wronski Z.S., Nanomaterials for Solid State Hydrogen Storage,
Springer Science, New York, 2009

Zallen R., The Physics of Amorphous Solids, Wiley (N.Y.) (1983)

Zeng K., Klassen T., Oelerich W., Bormann R., J. Alloys Compd. 283 (1999) 213-224.

Zhilyaev A.P., Langdon T.G, Prog. Mater. Sci. 53 (2008) 893-979.

Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni a témavezetőmnek, dr Révész Ádámnak azt a sok segítséget és tapasztalatot, amit tőle kaptam. Köszönöm, hogy bevezetett engem az anyagtudomány izgalmas, de számomra eddig teljesen ismeretlen világába, megismertetett az anyag tulajdonságainak feltérképezésére szolgáló technikákkal, és rengeteget segített abban, hogy megértsem őket.

Köszönettel tartozom még Dr. Varga Lajos Károlynak (MTA-SZFKI) a gyorshűtött szalag előállításáért és előkompaktálásáért. Dr. Erhard Schaflernek (Becsí Egyetem), aki lehetővé tette a HPT korongok előállítását. Prof. Tony Spassovnak a nagynyomású kalorimetriás mérések elvégzéséért. Ratter Kittinek és Varga Gábornak a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért. És Ö. Kovács Alajosnak a minták polírozásában nyújtott segítségéért.