

Sycení hořčkových slitin vodíkem – teorie

Vodík jako vektor energie

V současnosti jsou v celosvětovém měřítku energetické potřeby zajišťovány převážně z fosilních zdrojů, které jsou vyčerpitelné a jejichž spalováním dochází, mimo jiné, k uvolňování oxidu uhličitého, kterému jsou přisuzovány neblahé změny klimatu, tzv. skleníkový efekt. U vyspělých zemí a zejména u států s minimem vlastních zdrojů fosilních paliv, lze vypočítat snahu o současnou minimalizaci vypouštění CO_2 do atmosféry a snížení závislosti na dovozu fosilních paliv. Tyto snahy vyústily v myšlenku nahrazení neobnovitelných zdrojů energie vodíkem. Vodík je sice prakticky nevyčerpitelný, jelikož jeho spalováním vzniká voda, ze které lze vodík opět získat, ale nepředstavuje energetický zdroj v pravém slova smyslu. Vodík se totiž, na rozdíl od fosilních paliv, na Zemi prakticky nevyskytuje volně, nýbrž vázaný ve sloučeninách, ze kterých musí být nejdříve uvolněn dodáním energie. Prakticky sto procent zásob vodíku je vázáno ve vodě a v uhlovodících.

Hlavní směr výzkumu vodíkových technologií je zaměřen na využití v dopravě. Právě pro pohon motorových vozidel prakticky neexistuje vedle fosilních paliv odpovídající alternativa. V současnosti má téměř každá automobilka svůj koncept poháněný vodíkem, který je poháněn buď klasickým spalováním v motoru (BMW), nebo elektřinou získanou konverzí z vodíku v palivovém článku (Honda). V obou případech nedochází k exhalaci CO_2 , ale vodní páry. Pro rozšíření vozidel poháněných vodíkem je určující především finanční náročnost a praktická stránka užívání v porovnání s konvenčními palivy. Porovnání vybraných vlastností vodíku s běžně užívanými palivy pro pohon automobilů je uvedeno v tab. 1. Z této tabulky vyplývá, že vodík má v porovnání s konvenčními palivy velmi vysokou výhřevnost vztahenou na hmotnostní jednotku (cca trojnásobek benzínu). Situace se ovšem zcela otočí v neprospěch vodíku, porovnáme-li obsah energie obsažený v jednotce objemu. V tomto případě překonává benzín zkapalněný vodík více než trojnásobně. Pro přibližně stejný dojezd vodíkového vozidla by tak byla potřebná trojnásobně objemná nádrž pro zkapalněný vodík, než v případě benzínového automobilu. Navíc vodík kapalný až při teplotách blízkých absolutní nule, což s sebou nese dodatečné náklady.

Tab. 1: Porovnání vybraných vlastností vodíku, benzínu, methanu a methanolu

	Vodík	Benzín	Methan	Methanol
Bod varu [K]	20,3	350-400	111,7	337
Hustota v kapalném stavu ^{a)} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	70,8	~ 700	425	797
Hustota v plynném stavu ^{b)} [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	0,08	~ 4,7	0,66	–
Výparné teplo [$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	444	~ 300	577	1168
Spalné teplo [$\text{MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$]	120	44,5	50,0	20,1
Spalné teplo ^{c)} [$\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3}$]	8960	31170	21250	16020
Zápalná teplota ^{d)} [K]	858	495	807	658

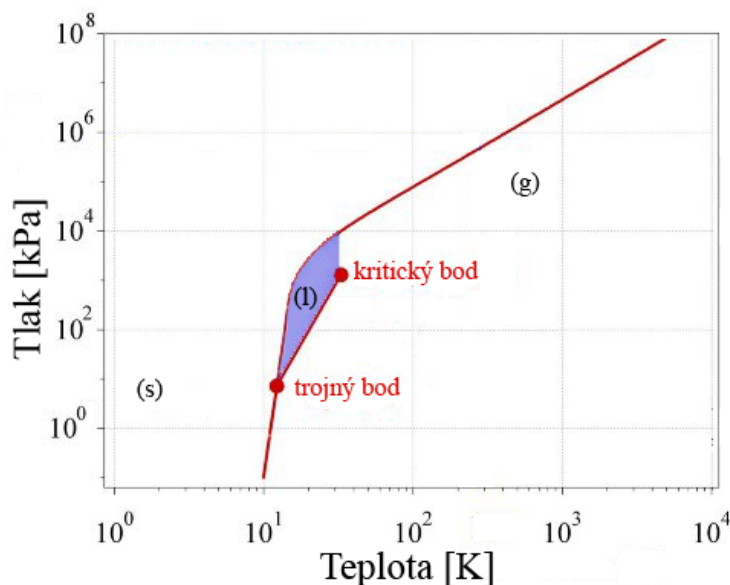
^{a)} Při bodu varu. ^{b)} Za standardních podmínek. ^{c)} Kapalné palivo. ^{d)} Na vzduchu.

Skladování vodíku

V principu existují tři způsoby pro uchovávání vodíku, konkrétně 1) v plynném stavu v tlakových lahvích; 2) zkapalněný v kryogenních zásobnících a 3) v pevné fázi.

Ad 1) Skladování vodíku v tlakových nádobách představuje dnes nejčastější způsob uchovávání vodíku. Používaný tlak se pohybuje od 20 do 70 MPa. V případě nižších tlaků se nejčastěji používají tlakové láhve vyrobené z uhlíkové oceli. Pro tlaky od 35 do 70 MPa byly vyvinuty kompozitní tlakové láhve obsahující uhlíková vlákna. Nyní jsou dostupné tlakové láhve odolávající tlaku 70 MPa, což odpovídá 6 hm. % vodíku po započtení hmotnosti láhve (110 kg). Technologický limit tlakových lahví pro vodík je v současnosti odhadován na 100 MPa. Nicméně samotná komprese vodíku na vysoké tlaky vyžaduje velké množství energie a z toho vyplývající náklady.

Ad 2) Kapalný vodík je možné uchovávat ve speciálních kryogenních nádržích při teplotě 21,2 K za normálního tlaku. Kvůli nízké kritické teplotě vodíku (33 K), lze kapalný vodík uchovávat pouze v otevřených systémech, protože nad kritickou teplotou není přítomná žádná kapalná fáze. V případě skladování vodíku v uzavřeném systému za pokojové teploty může vzrůst tlak až na hodnoty kolem 1000 MPa. Úzkou část existence kapalného vodíku v jeho fázovém diagramu znázorňuje obr. 1.



Obr. 1: Fázový diagram vodíku. Existence kapalného vodíku je vymezena čarou pro pevnou fázi vodíku, trojným (21,2 K) a kritickým bodem (32 K) vodíku

Metodou zkapalnění se dosáhne 100 %-ní hustoty vodíku, ovšem po započtení hmotnosti nádrže klesne obsah na 10 hm. % vodíku. Ovšem energie nutná na zkapalnění jednotky vodíku zhruba 30 % energie dostupné spálením zkapalněného objemu. Kvůli nutnosti skladovat kapalný vodík v otevřeném systému dochází ke ztrátám odparem v hodnotě zhruba 1 % za den, přičemž platí, že čím je nádrž na kapalný vodík větší, tím jsou ztráty způsobené odparem menší.

Ad 3) Skladování vodíku v pevné fázi lze rozlišit podle povahy vazby vodíku s materiálem na vodík fyzikálně adsorbovaný a na chemicky vázaný. V případě fyzikální adsorpce jsou zkoumány především materiály s velkým měrným povrchem, mezi které patří např. uhlíkové nanostruktury, zeolity, mikroporézní polymery atd. V případě chemicky vázaného vodíku mluvíme obecně o tzv. hydridech.

Velká většina prvků periodické soustavy tvoří s vodíkem více, či méně stabilní binární hydridy (obr. 2). Mimo binárních hydridů existuje celá řada komplexních sloučenin tvořící hydridy. Hydridy se obvykle dělí podle povahy vazby s vodíkem na 1) iontové, 2) kovalentní a 3) kovové.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 2.20																	He
LiH 0.97	BeH ₂ 1.47											BH ₃ 2.01	CH ₄ 2.50	NH ₃ 3.07	H ₂ O 3.50	HF 4.10	Ne
NaH 1.01	MgH ₂ 1.23											AlH ₃ 1.47	SiH ₄ 1.74	PH ₃ 2.06	H ₂ S 2.44	HCl 2.83	Ar
KH 0.91	CaH ₂ 1.04	ScH ₂ 1.20	TiH ₂ 1.32	VH 1.45	CrH (CrH ₂) 1.56	Mn 1.60	Fe 1.64	Co 1.70	NiH _{c1} 1.75	CuH 1.75	ZnH ₂ 1.66	(GaH ₃) 1.82	GeH ₄ 2.02	AsH ₃ 2.20	H ₂ Se 2.48	HBr 2.74	Kr
RbH 0.89	SrH ₂ 0.99	YH ₂ 1.11	ZrH ₂ 1.22	(NbH ₂) 1.23	Mo 1.30	Tc 1.36	Ru 1.42	Rh 1.45	PdH _{c1} 1.35	Ag 1.42	(CdH ₂) 1.46	(InH ₃) 1.49	SnH ₄ 1.72	SbH ₃ 1.82	H ₂ Tc 2.01	HI 2.21	Xe
CsH 0.86	BaH ₂ 0.97	LaH ₂ 1.08	HfH ₂ 1.23	Ta 1.33	W 1.40	Re 1.46	Os 1.52	Ir 1.55	Pt 1.44	(AuH ₃) 1.42	(HgH ₂) 1.44	(TlH ₃) 1.44	PbH ₄ 1.55	BiH ₃ 1.67	H ₂ Po 1.76	HAt 1.90	Rn
Fr	Ra	AcH ₂ 1.00															

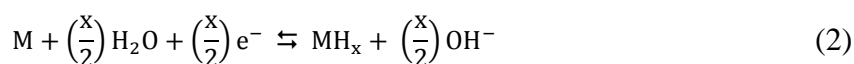
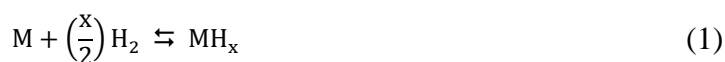
CeH ₃ 1.06	PrH ₂ 1.07	NdH ₂ 1.07	Pm	SmH ₂ 1.07	EuH ₂ 1.01	GdH ₂ 1.11	TbH ₂ 1.10	DyH ₂ 1.10	HoH ₂ 1.10	ErH ₂ 1.11	TmH ₂ 1.11	(YbH ₂) 1.06	LuH ₂ 1.14
ThH ₂ 1.11	PaH ₂ 1.14	UH ₃ 1.22	NpH ₂ 1.22	PuH ₂ 1.22	AmH ₂ 1.2	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Obr. 2: Periodický systém známých binárních hydridů včetně elektronegativit prvků. Hydridy v závorkách jsou za normálních podmínek nestabilní

Kovové hydridy a jejich příprava

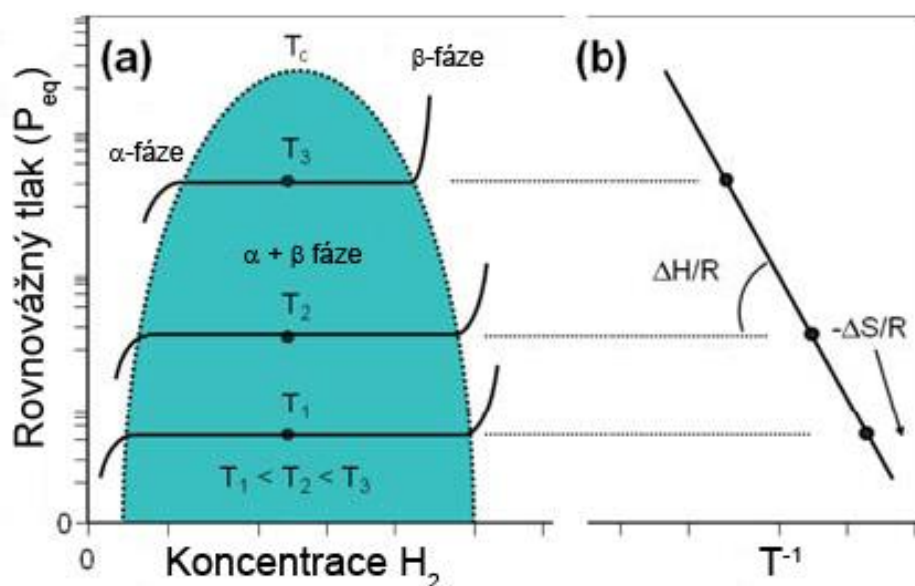
Na kovové hydridy je zaměřena velká pozornost díky množství a rozsahu vlastností, které poskytují.

V principu existují dvě základní možnosti přípravy kovových hydridů: (a) přímá syntéza působením plynného vodíku na kovový materiál jak ukazuje rovnice (1); (b) elektrochemické sycení vodíkem v důsledku rozkladu vody, kdy je sycený materiál zapojen jako katoda, což ukazuje rovnice (2).



Termodynamika procesu vzniku kovových hydridů sycením plynného vodíku lze popsat pomocí tzv. PCT – diagramů (obr. 3a), kde zkratka „PCT“ značí „Pressure-Concentration-Temperature“. Diagram tedy zobrazuje izotermický průběh sycení v souřadnicích koncentrace vodíku – rovnovážný tlak. Jak je vidět na obr. 3a začíná při určitém tlaku plynného vodíku vznikat nejdříve α -fáze s nižším obsahem vodíku, což je tuhý roztok v syceném materiálu. Po zvýšení obsahu vodíku a tlaku dochází k nukleaci a

růstu β -fáze, což představuje zcela vytvořený stechiometrický hydrid. V případě přeměny veškeré α -fáze na β -fázi dochází ke strmému nárůstu tlaku vodíku při vzrůstající koncentraci vodíku.



Obr. 3: PCT diagram systému vodík-kov (a), van't Hoffův diagram vztažený k absorpci/desorpci vodíku (b)

Zvláště při nižších teplotách si lze při růstu β -fáze všimnout poměrně široké oblasti koexistence s α -fází. Tato oblast je při dané teplotě vymezená rovnovážným tlakem (p_{eq}) a koncentrací vodíku (obr. 3a). Tento rovnovážný tlak, při které za určité teploty koexistují dvě fáze (α -fáze a β -fáze) se označuje jako tlaková prodleva (v angličtině jako plateau pressure. Pokud se tlak zvýší nad tlakovou prodlevu, při dané teplotě dochází k tvorbě hydridů a tím pádem k absorpci vodíku materiálem. Obráceně, při tlaku nižším než je tlaková prodleva je β -fáze nestabilní a dochází k uvolňování vodíku z materiálu neboli desorpci. Rozsah existence tlakové prodlevy závisí na teplotě a při kritické teplotě T_c (obr. 3a) přechází v jeden bod, kdy nelze rozlišit oblast dvou koexistujících fází. Dochází tak ke spojitě přeměně z α -fáze na β -fázi a naopak. Vyjádření závislosti rovnovážného tlaku na teplotě vyjadřuje přímka zobrazená na obr. 3b.

Přímka závislosti rovnovážného tlaku (p_{eq}) na teplotě z obr. 3b lze zapsat ve směrnicovém tvaru tzv. van't Hoffovou rovnicí:

$$\ln \frac{p_{eq}}{p_{eq}^0} = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

kde p_{eq}^0 je standardní tlak [Pa] (např. atmosférický), T je teplota [K], R je univerzální plynová konstanta a ΔH a ΔS představují změnu entalpie respektive entropie při interakci materiálu s vodíkem. Velikost změny entropie (ΔS) v případě rovnice (3) je pro většinu kovů stejná, jelikož souvisí s přechodem plynného molekulárního vodíku na atomární a následnou tvorbou tuhého roztoku v kovu. Změna entalpie (ΔH) v případě absorpce či desorpce vodíku představuje pevnost vazby vodík - kov. Pro ideální kovový hydrid, který by byl použitelný pro praktický pohon automobilů, se entalpie pohybuje kolem hodnoty $40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ H}_2$.

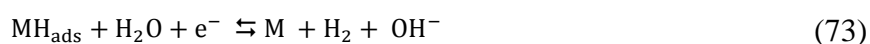
Průběh přípravy kovových hydridů elektrochemickým sycením podle rovnice (2) se skládá ze tří dílčích kroků, které lze popsat pomocí rovnic (4)-(6). Nejdříve dochází adsorpci vodíkového atomu vzniklého rozkladem vody na povrchu kovové katody:



Po adsorpci atomárního vodíku na povrchu jsou již další reakce vedoucí k vytvoření hydridu obdobné jako v případě sycení z plynu:



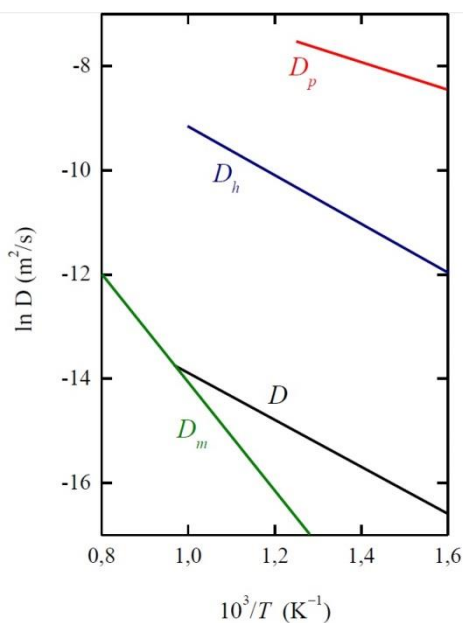
Mimo reakcí atomárního vodíku s kovem může docházet ke vzniku molekulárního vodíku v důsledku rekombinace podle Heyrovského rovnice (73):



U elektrochemického sycení jsou možnosti pro splnění termodynamických podmínek vzniku hydridů poměrně omezené, protože tlak vznikajícího vodíku rozkladem vody nelze měnit a teplotu lze zvyšovat pouze do bodu varu elektrolytu.

Rychlost vzniku hydridů při elektrochemickém sycení závisí: 1) na kinetice přenosu náboje při reakci na povrchu elektrody (rovnice (4)); 2) na rychlosti přechodu vodíku mezi adsorbovaným a absorbovaným stavem; 3) na schopnosti difuze vodíku z povrchu směrem do struktury syceného materiálu.

Rychlost difuze vodíku je závislá na teplotě, při které sycení probíhá a na struktuře syceného kovu (obr. 4). U materiálu s velkým povrchem velkým množstvím hranic zrn, lze předpokládat rychlejší difuzi vodíku a tvorbu hydridů.



Obr. 4: Teplotní závislost koeficientu difuze ve stříbře: D_m – monokrystal, D – polykrystal, D_h – hranice zrn, D_p – volný povrch

Hyridy na bázi hořčíku

Ideální materiál pro uchovávání vodíku by měl splňovat tyto základní požadavky: 1) vysoká úložná kapacita vodíku a to jak gravimetrická, tak objemová; 2) schopnost absorpce a desorpce vodíku za normálních podmínek při rychlé kinetice; 3) reverzibilita; 4) nízká cena a 5) netoxické chování.

Pro dosažení vysoké úložné kapacity jsou hydridy lehkých kovů perspektivními materiály. Jako nejvhodnějším materiálem pro uchovávání vodíku využitelným pro pohon automobilů se zdá být hořčík. Hořčík vyniká v některých vlastnostech důležitých pro uchovávání vodíku, kterými jsou: 1) schopnost absorbovat vysoká množství vodíku jak z hlediska hmotnosti, tak objemu; 2) velké zásoby v zemské kůře a mořské vodě; 3) poměrně levná výroba a 4) není toxický.

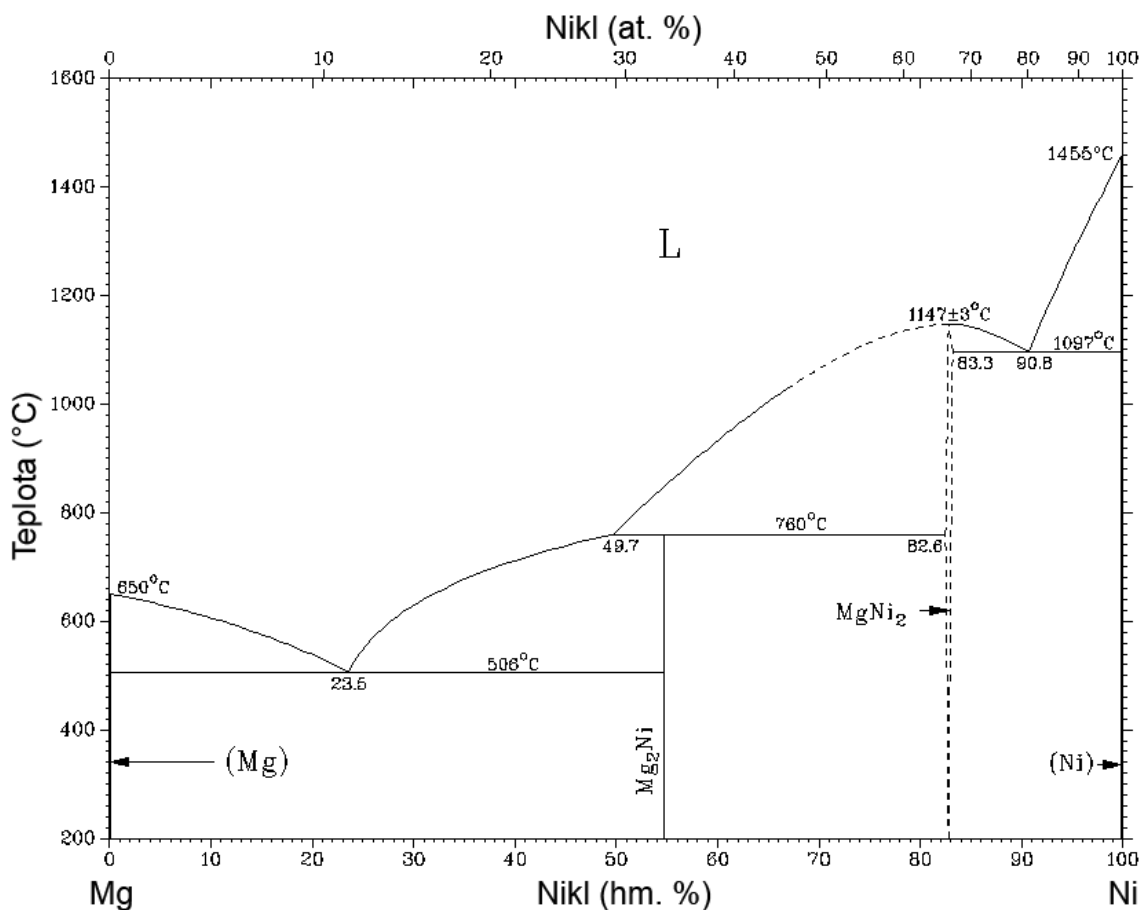
Hořčík je jeden z mála kovů schopných uchovávat reverzibilně více než 6 hm. % vodíku ve formě hydridu hořečnatého (MgH_2). Nicméně, praktickému využití čistého hořčíku pro uchovávání vodíku brání několik problémů: 1) nízká rychlost absorpce a desorpce vodíku; 2) molekuly vodíku obtížně disociují na povrchu hořčíku, čímž je znemožněno vodíku difundovat do struktury a vytvářet hydridy; 3) pevná vazba vodíku s hořčíkem což vyžaduje použití vysokých teplot pro uvolnění navázaného vodíku.

Hodnota změny entalpie při vzniku MgH_2 má velikost $-75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, což je příliš vysoká hodnota pro praktické použití. Záporné znaménko značí, že se jedná o exotermickou reakci a pro uvolnění vodíku z MgH_2 je třeba dodat energii. Za standardního tlaku jsou k rozkladu MgH_2 potřeba teploty nad $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nejen termodynamika, ale i kinetika absorpce a desorpce vodíku působí problémy a je možno ji označit jako pomalou. Konkrétně vznik hydridu MgH_2 je nekompletní i po dlouhotrvajícím působení vodíku při teplotě $300 \text{ }^\circ\text{C}$ a tlaku vodíku 20 MPa .

Termodynamické vlastnosti MgH_2 lze zlepšit legováním hořčíku vhodnými kovy, které destabilizují MgH_2 nebo společně s hořčíkem tvoří méně stabilní hydridy. Naopak kinetiku absorpce a desorpce vodíku u hořčíku lze zlepšit použitím katalyzátorů nebo zjemněním struktury.

Zřejmě nejdéle známým legujícím kovem používaným pro zlepšení hydrogenačních charakteristik hořčíku je nikl. Fázový diagram systému Mg-Ni je zobrazen na obr. 5. Nikl s hořčíkem tvoří hexagonální intermetalické fáze Mg_2Ni a $MgNi_2$.



Obr. 5: Fázový diagram Mg-Ni

Při sycení fáze Mg_2Ni vodíkem vzniká nejprve nestechiometrický hexagonální hydrid $Mg_2NiH_{0,3}$ (α -fáze). Při dalším sycení dochází k vzrůstu obsahu vodíku za přeměny $Mg_2NiH_{0,3}$ na kubický hydrid Mg_2NiH_4 (β -fázi). Mg_2Ni reaguje s vodíkem při teplotě nad $200\text{ }^\circ\text{C}$ podle souhrnné rovnice (8).



Obsah vodíku v ternárním hydridu Mg_2NiH_4 činí 3,6 hm. % což odpovídá elektrochemické kapacitě $1000\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. V praxi se ale elektrochemická kapacita nemodifikované elektrody Mg_2Ni pohybuje okolo $8\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Tato nízká kapacita je zapříčiněna nižší difuzivitou vodíku ve fázi Mg_2NiH_4 než v $Mg_2NiH_{0,3}$. Jakmile se na povrchu slitiny vytvoří vrstva Mg_2NiH_4 , je transport vodíku přes tuto vrstvu zpomalován. Další nevýhodou hydridu Mg_2NiH_4 při elektrochemickém sycení představuje jeho nízká vodivost, která podobně jako v případě MgH_2 omezuje nasycení elektrody. Další překážkou při elektrochemickém sycení je vysoká reaktivita hořčíku a tvorba vrstvy $Mg(OH)_2$ na povrchu elektrody při sycení v alkalickém prostředí, což limituje množství uchování vodíku a délku cyklické životnosti.

Fyzikální metody zlepšování vlastností kovových hydridů

Mezi nejvýznamnější fyzikální metody patří 1) mechanické legování; 2) rychlé tunutí a 3) reaktivní syntéza.

Ad 1) Hořčík v kompaktní formě nelze prakticky využít pro uchovávání vodíku, jelikož se na jeho povrchu rychle vytvoří kompaktní vrstva MgH_2 , která výrazně brání další difuzi vodíku do materiálu. Možností jak překonat tento jev je využití mletí v kulovém mlýnu. Mletím v kulovém mlýnu lze dosáhnout efektivního zlepšení kinetiky absorpce a desorpce vodíku díky narušení vrstvy hydridů a případných oxidů, vzniku nového čistého povrchu, zmenšení částic (zvětšení povrchu) a vzniku velkého množství defektů usnadňující difuzi vodíku. Tím dochází ke snížení aktivační energie pro vznik hydridu hořečnatého ze 162 na $144 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ad 2) Velice často užívaným způsobem pro získání nanokrystalické až amorfni struktury u slitin určených pro absorpci vodíku je metoda rychlého tuhnutí neboli melt spinning. Principem je kontinuální vstřikovávání malého množství roztaveného materiálu na rychle rotující měděný disk. V důsledku velkého rozdílu teplot taveniny a disku, dojde k rychlému ztuhnutí. Vzhledem k působení odstředivé síly opustí ztuhlá tavenina kotouč ve formě tenkého pásku. Rychlost ochlazování vzorku může být regulována změnou rychlosti otáčení disku. Technika melt spinningu představuje nejvhodnější způsob, jak získat nanokrystalické nebo dokonce amorfni fáze, které mohou vykazovat vynikající vlastnosti absorpce vodíku i při pokojové teplotě, podobně jako slitiny připravené procesem mechanického mletí.

Ad 3) Reaktivní syntéza (anglicky combustion synthesis) patří mezi reakce probíhající v pevné fázi za nepřítomnosti kyslíku. Na jedné straně vzorku dojde k dodání potřebné energie a k zažehnutí reakce. Jelikož je reakce silně exotermická, proběhne skrz celý vzorek samovolně bez nutnosti dodání další energie. Takto lze připravit hydrid Mg_2NiH_4 ze slisovaných prášků hořčíku a niklu, v atmosféře vodíku. Připravené hydridy vykazují excelentní vlastnosti uchovávání vodíku projevující se rychlou kinetikou bez nutnosti aktivačního procesu. Zlepšené hydrogenační vlastnosti jsou připisovány vhodné morfologii slitin vzniklých de facto reaktivní sintrací. Struktura je pórovitá, částice a zrna mají malé rozměry a na povrchu jednotlivých částic se objevuje mnoho trhlin. To všechno jsou vlastnosti výhodné pro difuzi vodíku. Současným trendem je kombinace reaktivní syntézy a mechanického legování pro přípravu slitin Mg-Ni s vylepšenou kinetikou uchovávání vodíku.

Literatura

Knotek, V. Vlastnosti hořčíkových slitin pro uchovávání vodíku. Disertační práce, VŠCHT Praha, 2014.

Lejček, P.; Novák, P. *Fyzika kovů*; VŠCHT Praha: Praha, 2008.

van den Berg, A.W.C.; Arean, C.O. Materials for hydrogen storage: current research trends and perspectives, *Chemical Communications*, (2008) 668-681.

Zhou, L. Progress and problems in hydrogen storage methods, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 9 (2005) 395-408.

Yang, J.; Sudik, A.; Wolverton, C.; Siegel, D.J. High capacity hydrogen storage materials: attributes for automotive applications and techniques for materials discovery, *Chemical Society Reviews*, 39 (2010) 656-675.

Sycení hořčkových slitin vodíkem – zadání

Cíle práce

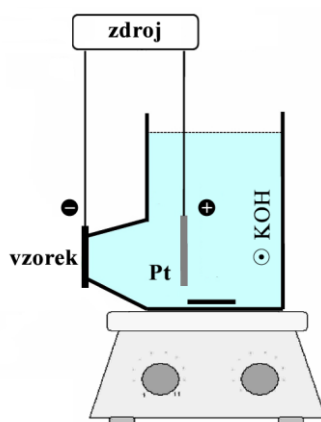
Cílem této práce je sestavit aparaturu na elektrochemické sycení kompaktních vzorků vodíkem, následné nasycení vybraných hořčkových slitin vodíkem a určení vztahu mezi strukturou slitin a jejich schopností absorbovat vodík. Dále se studenti seznámí s měřením vodíkové křivky pomocí přístroje GDS.

Chemikálie a přístrojové vybavení

- vzorky hořčkových slitin
- aparatura pro elektrochemické sycení kompaktních vzorků vodíkem
- platinová elektroda
- zdroj stejnosměrného proudu
- multimetr
- reostat
- hydroxid draselný
- brusné papíry
- leštící pasty a suspenze
- metalografický optický mikroskop
- optický emisní spektrometr s doutnavým výbojem (GDS)

Postup práce

1. Připravte roztok hydroxidu draselného o koncentraci 6 mol.l^{-1} .
2. Připravte vzorky hořčkových slitin na sycení obroušením na brusném papíru P2500 (chladit ethanolem!).
3. Sestavte aparaturu pro elektrochemické sycení vzorků vodíkem podle obr. 1.
4. Syťte vzorky vodíkem po dobu 60 min, při teplotě $80 \text{ }^\circ\text{C}$ a proudové hustotě 100 A.m^{-2} .
5. Změřte obsah vodíku v nasycených slitinách pomocí přístroje GDS.
6. Připravte metalografické výbrusy sycených slitin a popište jejich strukturu.



Obr. 1: Schéma aparatury pro elektrochemické sycení kompaktních vzorků

Protokol obsahuje

- stručný popis zadání
- stručný popis pracovního postupu
- obrázky struktur hořčíkových slitin z metalografických výbrusů
- grafy vodíkových křivek pro příslušné slitiny
- závěr (stručné zhodnocení naměřených hodnot)