

Исследование термодинамических характеристик и структуры сплавов на основе интерметаллического соединения TiFe, легированных Cr и S

Король А.А.,¹ Задорожный В.Ю.,¹ Бердоносова Е.А.,² Саввотин И.М.,²

Задорожный М.Ю.,^{2,3} Клямкин С.Н.²

Аспирант, 3 год обучения

¹*НИТУ МИСИС, Москва, Россия*

²*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия*

³*Московский политехнический университет, Москва, Россия*

E-mail: artemkorol1998@gmail.com

Впервые для сплавов $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ получены зависимости энтальпии реакции от содержания водорода при температуре 308 К с использованием метода дифференциальной теплопроводящей микрокалориметрии. Установлено, что процесс гидрирования не требует высокотемпературной активации. Одновременное замещение Fe на Cr и добавление S приводит к некоторому снижению ёмкости по водороду и понижению давления второго плато по сравнению со сплавом, легированным только Cr. В кристаллической структуре обнаружено небольшое количество фазы TiFe₂, которая не взаимодействует с водородом и снижает водородосорбционную ёмкость.

Ключевые слова: хранение водорода, интерметаллическое соединение TiFe, термодинамические характеристики, калориметр Тиан-Кальве.

В настоящее время широко используемыми в области водородной энергетики являются сплавы на основе интерметаллических соединений (ИМС), например: LaNi₅, Mg₂Ni, TiFe, а также сплавы на основе гидридообразующих металлов (Mg, Ti, Zr). Преимуществами использования таких сплавов является безопасность хранения водорода и получение более высокой степени его чистоты при выделении из газовых смесей [1]. Сплавы на основе чистого магния и его соединений хотя и обладают высокой ёмкостью (до 7.6 масс.% водорода), однако требуют нагрева до относительно высоких температур (350 °С) для процесса десорбции водорода [2]. Перспективными являются ИМС на основе TiFe, экономно легированные элементами, улучшающими их водородсорбционные характеристики. В сплаве TiFe обратимая ёмкость по водороду может варьироваться от 1 до 1.75 масс. %, а стабильное количество циклов гидрирование/дегидрирование может достигать до 5000 и более [3]. Поглощение водорода осуществляется при комнатной температуре и давлении водорода около 1 МПа, в то время как выделение водорода происходит при давлениях ниже 1 МПа. Однако склонность к пассивации данного ИМС является основным его недостатком. Добавление серы [4,5] и частичное замещение Fe хромом [6-8] способствует облегчению активации, уменьшению гистерезиса, увеличению ёмкости по водороду, снижению давления плато и улучшению циклической устойчивости. Однако высокое содержание любого из этих элементов приводит к значительному снижению его ёмкости по водороду, снижению стабильности при циклическом гидрировании и увеличению гистерезиса. В работе [5] было показано, что введение 1 масс.% S приводит к сильному облегчению процесса активации при взаимодействии этого сплава с водородом. Добавление 1–5 масс.% Cr в сплав TiFe приводит к повышению твердости и хрупкости, что облегчает измельчение, что способствует улучшению кинетики выделения водорода и снижения гистерезиса давления сорбции и десорбции [7].

Исследование взаимодействия водорода с интерметаллическим соединением TiFe, легированным Cr и S одновременно, представляет особый интерес, т.к. такое легирование может оказать влияние на водородосорбционные свойства в более широком диапазоне. В связи с этим целью данного исследования является изучение термодинамических характеристик и структурных превращений в процессе гидрирования сплавов $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$, при температуре 308 К.

Методом рентгеновской дифракции выявлено, что исходные образцы $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ (рис. 1 а,г) однофазные с кубической структурой типа $Rm\bar{3}m$. Параметры решетки сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$: $a=0.29907$ нм, а сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$: $a=0.29824$ нм, что хорошо согласуется с данными литературы [4]. Наблюдается небольшое количество вторичной фазы $TiFe_2$. На дифрактограммах гидридов (рис. 1, б,д) присутствуют β - и γ -фазы (образующие орторомбические структуры в обоих сплавах), а также негидридообразующая фаза $TiFe_2$. Объемное расширение решетки при образовании β -фазы сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ составило 13.3 %, а сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ – 15.1 %, что несколько выше, чем для TiFe, тогда как при дальнейшем гидрировании до γ -фазы все сплавы увеличивают объем на 17-17.9 %. В обоих образцах после дегидрирования (рис. 1, в,е) наблюдается присутствие изначальных гидридообразующей и негидридообразующей фаз TiFe и $TiFe_2$ а также фаза Ti_2Fe . Эта фаза может формироваться в результате превращения одной из гидридных фаз, поскольку это происходит при повышенных температурах (около 600 К) и могут происходить локальные изменения химического состава.

По результатам микрокалориметрии Тиана-Кальве было установлено, что в обоих сплавах существуют две двухфазные области, что согласуется с литературными данными [4]. Водородосорбционная емкость для сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ превышает 1.3 Н/ИМС, а для сплава $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ – 1.9 Н/ИМС. Как можно видеть из изотерм (рис. 2), равновесное давление первого гидрирования обоих сплавов снижается по отношению к TiFe, причем при легировании только хромом оно снижается сильнее, чем при замещении хромом и серой. Для второго плато, наоборот – более высокое давление при легировании хромом, и менее высокое – при легировании хромом и серой. Величина изменения энтальпии реакции в области инвариантного ($\alpha+\beta$) и ($\beta+\gamma$)-равновесия постоянна в пределах ошибки эксперимента и не зависит от степени гидрирования образца, поэтому для вычисления дифференциальных энтальпий гидрирования/дегидрирования ИМС рассчитывают среднее значение энтальпии в двухфазной области. Как можно видеть из таблицы 1, ИМС, легированные Cr, а также Cr и S образуют более стабильные β -гидриды по сравнению с чистым TiFe, их равновесные давления при $\alpha\leftrightarrow\beta$ фазовых переходах ниже, а соответствующие ΔH характеризуются более высокими экзотермическими значениями.

Таблица 1. Термодинамические характеристики в системах $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}-H_2$ и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}-H_2$

Сплав	$\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta}$, кДж/моль H_2	$\Delta H_{\beta\rightarrow\gamma}$, кДж/моль H_2	$\Delta H_{\gamma\rightarrow\beta}$, кДж/моль H_2	$\Delta H_{\beta\rightarrow\alpha}$, кДж/моль H_2
$Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$	-28 ± 1.3	-23.9 ± 0.4	29 ± 2.4	30.1 ± 1.6
$Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$	-26.4 ± 1.1	-26.1 ± 1.9	30.3 ± 1.4	28 ± 1.1
TiFe [2]	-23.4	-26.6	27.8	23.4

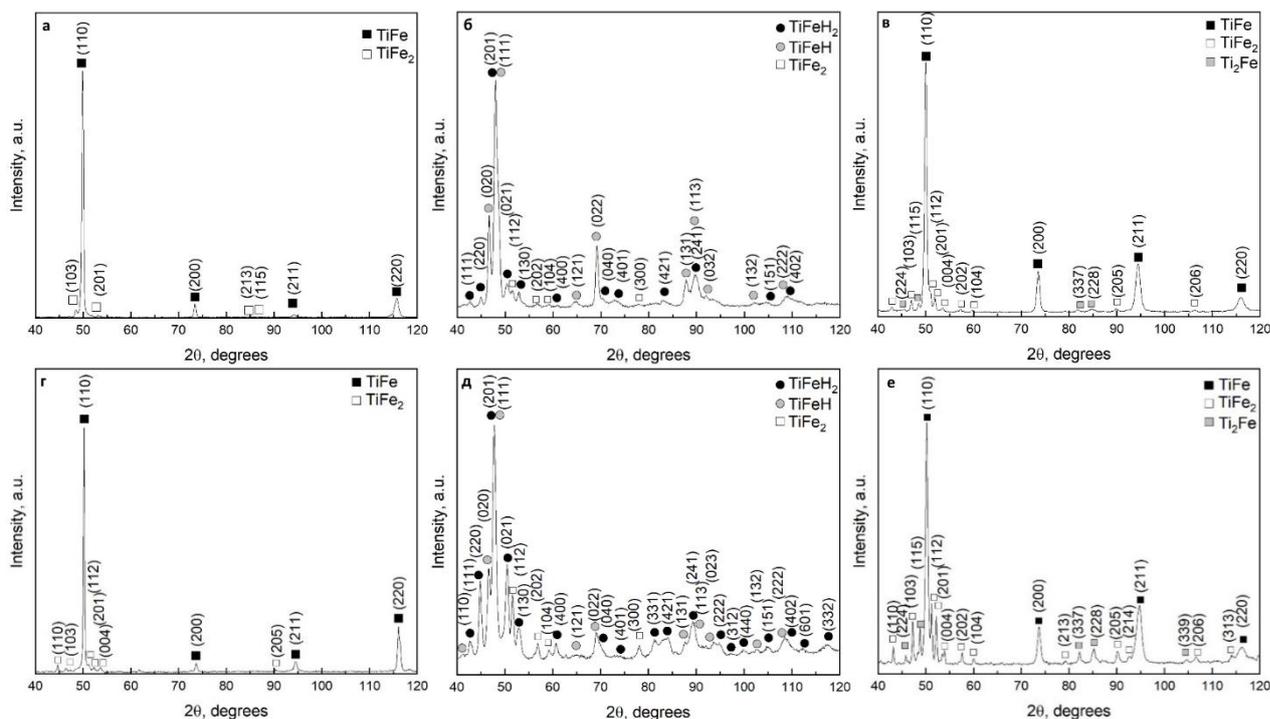


Рис. 1. Дифрактограммы сплавов $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}$ (а) и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}$ (г) до гидрирования, после гидрирования (б, д) и после дегидрирования (в, е).

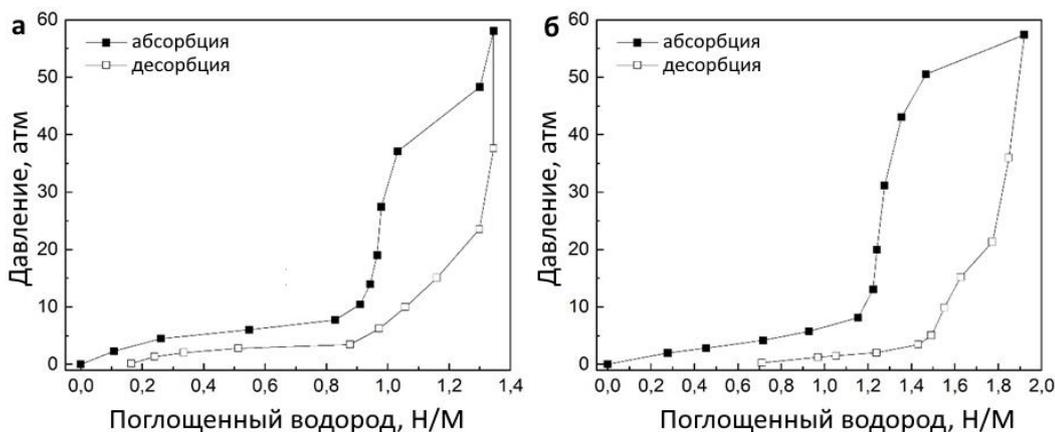


Рис. 2. Изотермы абсорбции/десорбции водорода в системах $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}S_{0.02}-H_2$ (а) и $Ti_{0.98}Fe_{0.92}Cr_{0.08}-H_2$ (б).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФ № 24–22–00246.

Литература

1. Ажажа В.М., Тихоновский М.А., Шепелев А.Г. и др. Материалы для хранения водорода: анализ тенденций развития на основе данных об информационных потоках // ВАНТ. 2006. Т. 1. С. 145-152.
2. Webb C.J. A review of catalyst-enhanced magnesium hydride as a hydrogen storage material // J. Phys. Chem. Solids. 2015. Vol. 84. P. 96-106.
3. Liu H., Zhang J., Sun P. et.al. An overview of TiFe alloys for hydrogen storage: structure, processes, properties, and applications // J. of Energy Storage, 2023. Vol. 68. 107772.
4. Dematteis E.M., Berti N., Cuevas F. et.al. Substitutional effects in TiFe for hydrogen storage: a comprehensive review // Mater. Adv., 2021. Vol. 2. P. 2524-2560.

5. Zadorozhnyy V. Yu., Klyamkin S.N., Zadorozhnyy M. Yu. et.al. Mechanical alloying of nanocrystalline intermetallic compound TiFe doped with sulfur and magnesium // J. Alloys Compd. 2014. Vol. 615. P. S569-S572.
6. Jung J.Y., Lee S.-I., Faisal M. et.al. Effect of Cr addition on room temperature hydrogenation of TiFe alloys // Int. J. Hydrog. Energy, 2021. Vol. 46, N 37. P. 19478-19485.
7. Yang T., Wang P., Xia C. et.al. Effect of chromium, manganese and yttrium on microstructure and hydrogen storage properties of TiFe-based alloy // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. P. 12071-12081.
8. Dewa M. D. K., Wiryolukito S., Suwarno H. Hydrogen Absorption Capacity of Fe-Ti-Al Alloy Prepared by High Energy Ball Milling // Energy Procedia. 2015. Vol. 68. P. 318-325.