

THE COMBUSTION PROCESSES IN SYSTEM Ti-V-Cr-C-H AND SYNTHESIS OF COMPLEX CARBOHYDRIDES

Aghajanyan N.N., Dolukhanyan S.K.,* Ter-Galstyan O.P.

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics of Armenian NAS,

5/2 P.Sevak Str., Yerevan 0014, Republic of Armenia;

Fax: (37410) 28 16 34

E-mail: *seda@ichph.sci.am

Introduction

The intermediate phases of transition metals with carbon sub-lattice are of interest as hydride-forming compounds with the peculiar physical and chemical characteristics. The study of carbohydrides enlarges the possibility of receiving of new hydrogen containing materials, which are perspective both as biological protection in nuclear power engineering, and as composite hard alloys. The study of multi-component interstitial phases is actual, because any element, inserted into the crystal of binary compound, can fundamentally change its physical and chemical characteristics.

Earlier, the combustion processes in Me-C-H systems had been studied in detail by the method of Self-propagating High-temperature Synthesis (SHS) [1-3]. Authors defined the main factors, which influence on the formation of carbohydrides with FCC and HCP crystal lattice structures.

The purpose of present work is to study the interaction with hydrogen of metal-carbon charge of variable composition in the combustion mode and to receive new hydrogen containing compounds of transition metals.

Results and discussion

The synthesis of complex carbohydrides with titanium and chromium was conducted in one technological stage: $x\text{Ti} + (1-x)\text{Cr} + y\text{C}$ mixture ($0.4 \leq x \leq 0.8$ and $0.4 \leq y \leq 0.6$), was pressed to the tablet ($P = 100 \text{ KN}$) and ignited in the argon or hydrogen environment ($P = 2 \text{ atm}$) followed by hydrogen delivery up to $P = 10\text{-}20 \text{ atm}$.

According to the chemical and X-ray analysis, the insertion of chromium to the Ti-C-H system influences on the structuring of the final products, namely, in all the range of change of the ratio metal/carbon, the carbohydrides of cubic lattice are formed.

At low concentration of carbon, the carbohydride with HCP structure is not formed, as it occurs in the Ti-C-H system.

Characteristics of synthesized products are presented in Table 1.

Table. 1.

Charge	T _{com} , °C	C, wt. %	H ₂ , wt. %	Phase
0.8Ti + 0.2Cr + 0.6C	1945	12.1	0.31	TiC + CrC
0.8Ti + 0.2Cr + 0.4C	1490	8.55	1.05	TiC + Cr + CrC
0.7Ti + 0.3Cr + 0.4C	1460	7.90	0.59	TiC + Cr + CrC
0.6Ti + 0.4Cr + 0.6C	1538	11.5	0.28	TiC + CrC
0.6Ti + 0.4Cr + 0.4C	1440	7.78	0.45	TiC + CrC
0.5Ti + 0.5Cr + 0.6C	1493	11.2	0.18	TiC + Cr + CrC
0.5Ti + 0.5Cr + 0.4C	1513	7.56	0.2	TiC + Cr + CrC
0.4Ti + 0.6Cr + 0.6C	1230	11.3	0.2	TiC + Cr + CrC

As can be seen from the Table, in SHS mode, multi-phase products are formed in all the range of change of the metal/carbon ratio. They consist of the titanium carbide with FCC structure as the main phase and of chromium carbide, or the traces of metallic chromium. The combustion temperatures are high and correspond to the temperature of combustion with carbon. The content of hydrogen depends from the content of carbon and titanium, as well as from the Ti/Cr ratio. The multi-phasicity of synthesized products can be a result of the limited solubility of chromium and titanium carbides [4].

It is known that the titanium and vanadium carbides possess the full mutual solubility. Earlier we studied the process of formation and synthesis of Ti-V-C-H carbides in the combustion mode [5]. We ascertained that the insertion of vanadium into Ti-C-H system changes the structuring and the thermal characteristics of the final products. In this connection is interesting to study the influence of vanadium on the combustion processes and the absorption characteristics of Ti-V-C-H carbohydrides.

The synthesis of complex carbohydrides including titanium, vanadium, chromium were

conducted similar to the previous system. We researched the metal/carbon mixtures of following compositions $(0.7 - 0.6)\text{Ti} + (0.3 - 0.4)(\text{V} + \text{Cr}) + (0.4 - 0.6)\text{C}$. The X-ray analyses demonstrated that in SHS mode, carbohydrides having only FCC lattice are formed (Table 2). Under vanadium influence in some composites complex mono-phase carbohydrides are formed. These carbohydrides formed under high concentrations of titanium and carbon. At low content of carbon, besides the main TiC phase, either chromium carbide, or vanadium hydride is formed.

Table. 2.

Charge	T _{com} , °C	C, wt. %	H ₂ , wt. %	Phase
0.7Ti + .2V +0.1Cr +0.4C	1280	8.6	1.48	TiC
0.7Ti +0.1V +0.2Cr +0.4C	1300	8.78	0.88	TiC
0.7Ti +0.2V +0.1Cr +0.5C	1690	10.6	0.7	TiC+ VH
0.7Ti +0.2V +0.1Cr +0.6C	1800	11.9	0.63	TiC
0.6Ti +0.2V +0.2Cr +0.5C	1710	10.8	0.27	TiC+ CrC
0.6Ti +0.2V +0.2Cr +0.6C	2025	11.1	0.2	TiC
0.6Ti +0.1V +0.3Cr +0.5C	1550	11.4	0.3	TiC+ CrC
0.6Ti +0.3V +0.1Cr +0.5C	1780	11.2	0.62	TiC+ VH

The process of differential-thermal decomposition of complex Ti-Cr-V-C-H carbohydrides was studied on DERIVATOGRAPH Q-1500D.

The temperatures of DTA decomposition were defined. In Ti-Cr-C-H system, the temperature changes within 360 - 530°C, but in the Ti-Cr-V-C-H system, it changes within 340 - 400°C, the hydrogen liberation occurs with one endoeffect. Insertion of vanadium into multicomponent carbohydride Ti-Cr-C-H system brings to the

reduction of the temperature of the decomposition, as was observed earlier in work [5].

Conclusions

Using the SHS method, the multi-component carbohydrides have been synthesized of variable compositions based on titanium, vanadium and chromium.

It has been demonstrated that under high contents of titanium and carbon, mono-phase products are formed. It has been shown that at the vanadium insertion into the system, single-phase carbohydrides with FCC structure can be received with very low dissociation temperature.

This work has been implemented in the frame of theme No 0567 funded by the Ministry of Education and Science of Republic of Armenia and at financial support of ISTC (grant A-1249).

References

- Martirosyan N. A., Dolukhanyan S. K., Merzhanov A. G. Critical events at combustion of mixtures like $\text{Ati} + \text{Vtv} + \text{Sg}$. *Fyzika gorennya i vzryva*. 1981; 4: 24 -29.
- Dolukhanyan S. K., Aghajanyan N. N., Hakobyan H. G., Shekhtman V.Sh., and Ter-Galstyan O. P. The structural peculiarities of transition metals carbohydrides produced by combustion synthesis. *J of Alloys and Compounds*. 1999; 293-295: 452-457.
- Dolukhanyan S. K., Martirosyan N. A., Merzhanov A. G., Nalbandyan A.B. The Way of the receiving of titanium carbohydrides. The certificate of authorship № 683191. *Byull. Izobr.* № 32.
- Goldshmidt Kh. J. *Splavy vnedrenia*. M.: Mir. 1971. 424 p.
- Dolukhanyan S. K., Aghajanyan N. N. Receiving of compact carbides and carbohydrides based on titanium and vanadium. *NATO Science Series. ICHMS`2007* (in B. Baranovski et al. (eds.). *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems*) Springer; 2008; 743-750.

ПРОЦЕССЫ ГОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ Ti–V–Cr–C–H И СИНТЕЗ СЛОЖНЫХ КАРБОГИДРИДОВ

Агаджанян Н.Н., Долуханян С.К.*, Тер-Галстян О.П.

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Армении.

Ул. Паруйра Севака 5/2. Ереван. 0014. Республика Армения

Факс: 37(410) 28 16 34

*E-mail:seda@ichph.sci.am

Введение

Промежуточные фазы переходных металлов с углеродной подрешёткой представляют интерес как гидридообразующие соединения с особыми физико-химическими свойствами. Изучение карбогидридов расширяет возможности получения новых водородосодержащих материалов, которые перспективны как для использования в ядерной энергетике в качестве биологической защиты, так и в качестве композиционных твердых сплавов. Исследование многокомпонентных фаз внедрения актуально, так как каждый элемент, введенный в кристаллическую структуру бинарного соединения может коренным образом изменить его физико-химические свойства.

Процессы горения в системе Me–C–H ранее детально изучены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [1.2.3]. Авторами были установлены основные факторы, влияющие на формирование карбогидридов с ГЦК и ГПУ кристаллическими структурами.

Целью настоящей работы было изучение процесса взаимодействия с водородом в режиме горения шихты переменного состава из металлов и углерода и получение новых водородсодержащих соединений переходных металлов.

Результаты и обсуждение

Синтез сложных карбогидридов с участием титана и хрома проводили в одну технологическую стадию: смесь $x\text{Ti} + (1-x)\text{Cr} + y\text{C}$, ($0,4 \leq x \leq 0,8$; $0,4 \leq y \leq 0,6$) прессовали в цилиндрическую таблетку ($P = 100 \text{ KN}$) и воспламеняли в среде аргона либо водорода ($P = 2 \text{ атм}$) с последующей подачей водорода после фронта горения до $P = 10\text{-}20 \text{ атм}$. По данным химического и рентгенофазового анализов установлено, что введение хрома в систему Ti–C–H влияет на структурирование конечных продуктов, а именно, во всём диапазоне изменения соотношений металл/углерод формируются карбогидриды с кубической решёткой. При низких концентрациях углерода карбогидрид с ГПУ

структурой не образуется, как это происходит в системе Ti–C–H.

В таблице 1 представлены характеристики синтезированных продуктов.

Таблица 1.

Шихта	$T_r, ^\circ\text{C}$	C, вес. %	H ₂ , вес. %	Фаза
0.8Ti + 0.2Cr + 0.6C	1945	12.1	0.31	TiC + CrC
0.8Ti + 0.2Cr + 0.4C	1490	8.55	1.05	TiC + Cr + CrC
0.7Ti + 0.3Cr + 0.4C	1460	7.90	0.59	TiC + Cr + CrC
0.6Ti + 0.4Cr + 0.6C	1538	11.5	0.28	TiC + CrC
0.6Ti + 0.4Cr + 0.4C	1440	7.78	0.45	TiC + CrC
0.5Ti + 0.5Cr + 0.6C	1493	11.2	0.18	TiC + Cr + CrC
0.5Ti + 0.5Cr + 0.4C	1513	7.56	0.2	TiC + Cr + CrC
0.4Ti + 0.6Cr + 0.6C	1230	11.3	0.2	TiC + Cr + CrC

Как видно из таблицы, в режиме СВС формируются многофазные продукты во всем диапазоне изменений соотношения металлов и углерода. Они состоят из основной фазы карбида титана с ГЦК структурой и карбидов хрома, либо следов металлического хрома. Температуры горения высокие и соответствуют температурам горения с углеродом. Содержание водорода изменяется в зависимости от содержания углерода и титана, а также соотношения Ti/Cr. Многофазность синтезированных продуктов может быть связана с тем, что карбиды хрома и титана обладают ограниченной взаимной растворимостью [4].

Известно, что карбиды титана и ванадия обладают полной взаимной растворимостью. Ранее нами изучен процесс формирования и синтеза карбогидридов Ti–V–C–H в режиме горения [5]. Было установлено, что введение ванадия в систему Ti–C–H изменяет структурирование и термические свойства

конечных продуктов. В этой связи было интересно изучить влияние ванадия на процессы горения в системе Ti-Cr-C и адсорбционные свойства полученных карбогидридов.

Синтез сложных карбогидридов с участием титана, ванадия и хрома проводили аналогично предыдущей системе. Исследовали смесь металлов и углерода следующих составов $(0,7-0,6)Ti + (0,3-0,4)(V+Cr) + (0,4-0,6)C$. Данные рентгенофазового анализа показали, что в режиме СВС формируются карбогидриды только с ГЦК решёткой (Таблица 2). При воздействии ванадия в некоторых составах (при больших концентрациях титана и углерода) формируются сложные многокомпонентные однофазные карбогидриды. При низкой концентрации углерода, кроме основной фазы TiC, образуется либо карбид хрома, либо гидрид ванадия.

Таблица. 2.

Шихта	$T_r, ^\circ C$	C, вес. %	H ₂ , вес. %	Фаза
0.7Ti + .2V + 0.1Cr + 0.4C	1280	8.6	1.48	TiC
0.7Ti + 0.1V + 0.2Cr + 0.4C	1300	8.78	0.88	TiC
0.7Ti + 0.2V + 0.1Cr + 0.5C	1690	10.6	0.7	TiC + VH
0.7Ti + 0.2V + 0.1Cr + 0.6C	1800	11.9	0.63	TiC
0.6Ti + 0.2V + 0.2Cr + 0.5C	1710	10.8	0.27	TiC + CrC
0.6Ti + 0.2V + 0.2Cr + 0.6C	2025	11.1	0.2	TiC
0.6Ti + 0.1V + 0.3Cr + 0.5C	1550	11.4	0.3	TiC + CrC
0.6Ti + 0.3V + 0.1Cr + 0.5C	1780	11.2	0.62	TiC + VH

На установке DERIVATOGRAPH Q-1500D исследовали процесс дифференциально-термического разложения сложных карбогидридов Ti-Cr-V-C-H и определили температуры ДТА разложения. Для системы Ti-Cr-C-H температуры изменяются в пределах 360 - 530°C, а в системе Ti-Cr-V-C-H в пределах 340 - 400°C. Выделение водорода

происходит с одним эндоэффектом. Введение ванадия в многокомпонентную систему карбогидрида Ti-Cr-C-H приводило к понижению температуры разложения, подобно тому, как наблюдалась ранее в работе [5].

Выводы

Методом СВС синтезированы многокомпонентные карбогидриды переменного состава на основе титана, ванадия и хрома. Показано, что при высоких концентрациях титана и углерода формируются однофазные продукты. Показано также, что введением в систему ванадия можно получить однофазные карбогидриды с ГЦК структурой с очень низкими температурами диссоциации.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ, Грант А-1249, и Министерства образования и науки Армении, тема 0567.

Литература

1. Martirosyan N.A., Dolukhanyan S.K., Merzhanov A.G. Critical events at combustion of mixtures like $A_{Ti} + B_{Vb} + C_r$. Fyzika goreniya I vzryva. 1981; 4: 24 -29.
2. Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N., Hakobyan H.G., Shekhtman V.Sh. and Ter-Galstyan O.P. The structural peculiarities of transition metals carbonylhydrides produced by combustion synthesis. J. of Alloys and Compounds. 1999; 293-295: 452-457.
3. Долуханян С.К., Мартиросян Н.А., Мержанов А.Г., Налбандян А.Б. Способ получения карбогидрида титана. Авторское свидетельство № 683191. Бюлл. изобр. №32.
4. Гольдшмидт Х. Дж. Сплавы внедрения. М.: Мир. 1971. – 424 с.
5. Dolukhanyan S.K., Aghajanyan N.N. Receiving of compact carbides and carbonylhydrides based on titanium and vanadium. NATO Science Series. ICHMS'2007. (in B. Baranovski et al. (eds.). Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems), Springer. 2008. 743-750.