

6. Тюрин Ю.Н., Кульков С.Н., Колесниченко О.В. и др. Импульсно-плазменное модифицирование поверхности изделия из сплава WC + 20 % Co // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7. № 3. С. 262 – 267.
7. Shourong L., Jianmin H., Liang C., Juntong S. Dynamic roentgenophased analysis of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals // Zhongguo xituxuebao. J. Chin. Rare Earth Soc. 2002. Vol. 20. № 1. P. 26 – 29.
8. Shourong L., Jianmin H., Liang C., Juntong S. Mechanism of hard-facing alloy's WC-Co boronizing with rare-earth metals // Xiyu jinshu cailiao yu gongcheng. Rare Metal. Mater. and Eng. 2003. Vol. 32. № 4. P. 305 – 308.
9. Хижняк В.Г., Долгих В.Ю., Король В.И. и др. Строение и некоторые свойства диффузионных покрытий титана, ванадия, хрома и бора на твердых сплавах // Научные вести национ. техн. ун-та Украины «Киевский политехнический институт». 2002. № 1. С. 74 – 79.
10. Вережак А.С., Вережак А.А. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2005. № 9. С. 9 – 18.
11. Shourong L., Jianmin H., Liang C., Juntong S. Phase analysis of cemented carbide WC-Co boronized with yttrium // J. Chin. Rare Earths Soc. 2002. Vol. 40. № 4. P. 287 – 290.
12. Oskolkova T.N., Budovskikh E.A. Pulse plasma treatment of the surface of alloy VK10KS // Metal Science and Heat Treatment. 2012. Vol. 53. № 11-12. P. 608 – 610.
13. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
14. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах / Под общ. ред. И.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
15. Лощак М.Г. Прочность и долговечность твердых сплавов. – Киев: Наукова Думка, 1984. – 328 с.

© 2016 г. Т.Н. Осолкова

Поступила 20 апреля 2016 г.

УДК 621.791:624

Н.А. Козырев, Ю.В. Бендре, В.Ф. Горюшкин, В.М. Шурупов, О.Е. Козырева

Сибирский государственный индустриальный университет

ТЕРМОДИНАМИКА РЕАКЦИЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO₃ УГЛЕРОДОМ

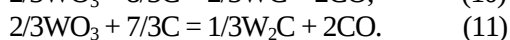
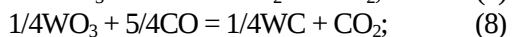
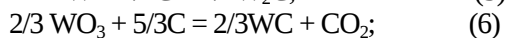
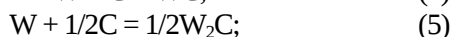
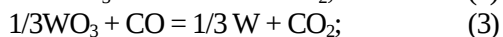
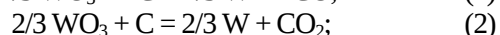
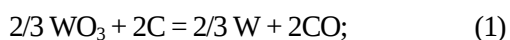
Рациональное использование вольфрама является особенно актуальным в связи с его высокой стоимостью, дефицитностью и большими затратами при получении. Широкое распространение для наплавки сталей, обладающих наивысшей износостойкостью, получили порошковые проволоки с вольфрамом, в которых в качестве наполнителей используется восстановленный вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты [1]. Кроме того, для придания определенных служебных свойств мож-

но использовать силициды, бориды, карбиды и другие соединения вольфрама. В проволоках используются карбиды вольфрама W₂C и WC [2].

Для практического применения представляет интерес технология наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителя используются оксид вольфрама и углеродсодержащий восстановитель. При этом предположительно при прямом восстановлении возможно как получение вольфрама, так и его карбидов, поскольку восстановительная способность углерода при температурах сварочной дуги значительна.

В настоящей работе проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций:

* Работа выполнена в СибГИУ в рамках проектной части Государственного задания Минобрнауки РФ № 11.1531.2014/к.



Эти реакции условно можно разделить на три группы: реакции косвенного восстановления оксида WO_3 – (3), (8), (9); реакции соединения вольфрама с углеродом – (4), (5); реакции прямого восстановления – все остальные. Реакции восстановления оксида записывали на 1 моль кислорода O_2 , а реакции соединения вольфрама с углеродом – на 1 моль вольфрама W . Вероятность протекания реакций (4), (5) оценивали по стандартной энергии Гиббса, а вероятность протекания реакций восстановления – по энергии Гиббса реакций, вычисляемой по уравнению изотермы Вант-Гоффа с учетом равновесных парциальных давлений CO и CO_2 согласно реакции газификации углерода

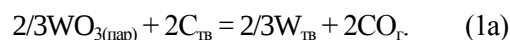


Термодинамические свойства реакции газификации углерода (включая равновесные парциальные давления CO и CO_2) в зависимости от температуры рассчитывали отдельно наряду с изучаемыми реакциями. Например, для реакции (3) уравнение изотермы выглядит следующим образом:

$$\Delta_r G_{(3)} = \Delta_r G_{(3)}^\circ + RT \ln \frac{p_{\text{CO}_2}}{p_{\text{CO}}}.$$

Необходимые для оценки восстановительных свойств термодинамические характеристики реакций (1) – (11) в стандартных условиях $[\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$, $\Delta_r G^\circ(T)$] рассчитывали известными методами [3] в интервале температур 1500 – 3500 К по термодинамическим свойствам $[[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ K})]$, $S^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(298,15 \text{ K})]$ реагентов WO_3 , W , C , CO , CO_2 [4]. Термодинамические свойства карбидов WC и W_2C в зависимости от температуры в форме таблиц, принятых в сборнике [4], рассчитывали отдельно с использованием необходимых для этого исходных данных из справочников [5, 6]. При этом в качестве стандартных состояний для веществ-реагентов в интервале 1500 – 3500 К были выбраны: $\text{W}_{(\text{тв})}$, $\text{WO}_{3(\text{тв,ж})}$ с фазовым переходом при 1745 К, $\text{WC}_{(\text{тв})}$, $\text{W}_2\text{C}_{(\text{тв})}$, $\text{C}_{(\text{тв})}$, $\text{CO}_{(\text{г})}$, $\text{CO}_{2(\text{г})}$.

Для оценки степени влияния возможного испарения оксида вольфрама WO_3 рассчитывали термодинамические характеристики реакции, в которой в качестве стандартного для оксида вольфрама выбрано состояние $\text{WO}_{3(\text{пар})}$:



Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (11) приведены в табл. 1, а энергии Гиббса реакций, рассчитанные по уравнению изотермы Вант-Гоффа – в табл. 2 и на рисунке. Энергия Гиббса реакций прямого восстановления с образованием одного и того же восстановленного твердого вещества, но разных газов (CO и CO_2) в изученном интервале температуры совпадают между собой, поскольку термодинамические ха-

Т а б л и ц а 1

Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (11) в зависимости от температуры

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$, кДж, при T , К					
	1500	1745	2000	2500	3000	3500
1	–172,23	–251,37	–326,83	–469,26	–607,39	–742,27
1a	–347,58		–449,50	–545,97	–644,87	–746,81
2	–81,04	–118,30	–151,09	–210,61	–267,20	–321,74
3	5,08	7,38	12,32	24,02	36,49	49,40
4	–47,76	–50,92	–54,97	–63,57	–73,34	–83,87
5	–35,11	–40,92	–47,77	–61,80	–76,87	–92,47
6	–112,88	–152,25	–187,74	–252,99	–316,10	–377,65
7	–104,45	–145,59	–182,94	–251,81	–318,45	–383,38
8	14,66	26,07	39,43	66,79	94,08	121,21
9	7,35	13,64	22,02	39,88	57,92	76,00
10	–204,07	–285,31	–363,48	–511,64	–656,29	–798,18
11	–195,64	–278,65	–358,68	–510,46	–658,64	–803,92

Энергия Гиббса реакций в зависимости от температуры

Реакция	$\Delta_r G(T)$, кДж, при T , К					
	1500	1745	2000	2500	3000	3500
1, 2	-172,25	-251,37	-326,83	-469,26	-607,39	-742,27
3	-86,12	-125,69	-163,41	-234,63	-303,70	-371,14
6, 10	-204,09	-285,32	-363,48	-511,64	-656,29	-798,18
7, 11	-195,65	-278,65	-358,68	-510,45	-658,64	-803,92
8	-76,53	-106,99	-136,30	-191,87	-246,11	-299,32
9	-83,85	-119,42	-153,72	-218,77	-282,28	-344,54

рактеристики газов C, CO, CO₂ связаны равновесием реакции газификации углерода (12).

Наибольшую термодинамическую вероятность имеют процессы прямого восстановления WO₃, при этом более вероятно образование карбидов W₂C и WC, затем – вольфрама. Имеется термодинамическая вероятность образования этих же карбидов прямым соединением вольфрама и углерода в стандартных условиях, но она существенно меньше, в том числе и вероятности процессов косвенного восстановления WO₃.

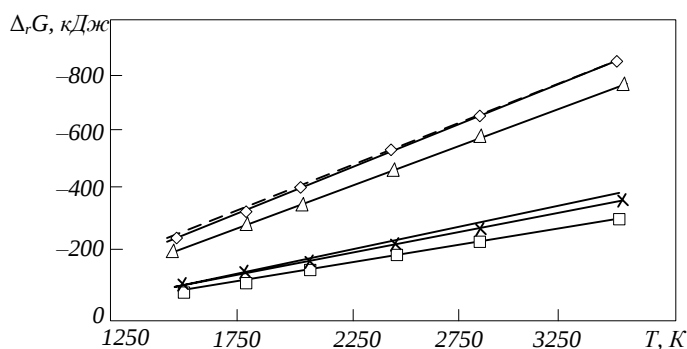
Сравнение термодинамических характеристик реакций (1) и (1a) показывает, что возможное испарение WO₃ при температурах наплавки увеличивает вероятность процесса восстановления во всех рассматриваемых реакциях.

Выводы. При постоянном присутствии твердого углерода в составе порошковой проволоки, содержащей оксиды вольфрама, возможно образование карбидов вольфрама непосредственно в процессе наплавки.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974. – 768 с.
2. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. С. 22.
4. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Электронный ресурс]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syvernd. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (Дата обращения 01 июня 2016 г.).
5. Термические константы веществ. Справочник. Вып. 7 / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. – М.: Наука, 1978. – 343 с.
6. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.

© 2016 г. Н.А. Козырев,
Ю.В. Бендре, В.Ф. Горюшкин,
В.М. Шурупов, О.Е. Козырева
Поступила 01 июня 2016 г.



Энергии Гиббса реакций (1) – (3), (6) – (11) в зависимости от температуры:
 Δ – реакции (1), (2); — – реакция (3); $-\Delta-$ – реакции (6), (10); $-\diamond-$ – реакции (7), (11);
 $-\square-$ – реакция (8); $-x-$ – реакция (9)