

УДК 621.791:624

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ПРОЦЕССОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO_3 УГЛЕРОДОМ И КРЕМНИЕМ

Бендре Ю.В., к.х.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин

им. проф. В.М. Финкеля (bendre@list.ru)

Горюшкин В.Ф., д.х.н., профессор кафедры естественнонаучных дисциплин

им. проф. В.М. Финкеля (koax@sibsiu.ru)

Крюков Р.Е., к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного

и сварочного производства (rek_nzrmk@mail.ru)

Козырев Н.А., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения,

литейного и сварочного производства (kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru)

Бащенко Л.П., к.т.н., старший преподаватель кафедры теплоэнергетики

и экологии (luda.baschenko@gmail.com)

Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Кемеровская обл., Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

Аннотация. Для практического применения с целью ресурсосбережения представляет интерес технология дуговой наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителей используются оксид вольфрама WO_3 и вещества, содержащие восстановители (углерод и кремний). Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания 21 реакции в стандартных условиях по табличным термодинамическим данным реагентов в интервале температур 1500 – 3500 К. Этот интервал включает в себя температуры на периферии дуги и в верхних слоях наплавочной ванны. В числе реакций – реакции прямого восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом и кремнием, косвенного восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом, реакции соединения вольфрама с углеродом и кремнием с образованием карбидов и силицидов вольфрама. В качестве возможных продуктов реакций рассматривали W, WC, W_2C , WSi_2 , W_5Si_3 , CO, CO_2 , SiO, SiO_2 . Реакции восстановления оксида записывали на 1 моль O_2 , а реакции соединения вольфрама с углеродом и кремнием – на 2/3 моль вольфрама W. Вероятность протекания реакций оценивали по стандартной энергии Гиббса реакций. В качестве стандартных для веществ-реагентов в интервале 1500 – 3500 К были выбраны состояния: W(тв), WO_3 (тв, ж) с фазовым переходом при 1745 К; WC(тв), W_2C (тв), C(тв), CO(г), CO_2 (г), WSi_2 (тв, ж) с фазовым переходом при 2433 К; W_5Si_3 (тв, ж) с фазовым переходом при 2623 К; Si(тв, ж) с фазовым переходом при 1690 К; SiO(г), SiO_2 (тв, ж) с фазовым переходом при 1996 К. С целью оценки степени влияния на термодинамические свойства реакций возможного испарения в дуге оксида вольфрама WO_3 ($T_{кип} = 1943$ К) рассчитывали термодинамические характеристики двух реакций, в которых в качестве стандартного состояния в том же интервале температуры выбрано состояние WO_3 (г). Термодинамический анализ восстановления оксида вольфрама WO_3 показывает, что температура расплава, наряду с составом порошковой проволоки, способны повлиять на состав и служебные свойства наплавленного слоя. В рассматриваемой системе при высоких температурах расплава (более 2500 К) вероятно образование вольфрама, силицидов вольфрама и карбидов. Протекание реакций существенно изменяет состав газовой фазы, но не шлаковую фазу наплавочной ванны. При температурах менее 1500 К наиболее вероятно образование силицидов вольфрама и вольфрама за счет восстановления WO_3 кремнием, при этом шлаковая фаза становится более кислой за счет образующегося оксида кремния SiO_2 . Однако эта область температур находится ниже температуры плавления оксида вольфрама WO_3 (1745 К). В интервале температур 1500 – 2500 К протекает целый ряд конкурирующих реакций восстановления, в результате которых в металлическом расплаве образуются как вольфрам, так и его силициды и карбиды. Реакции соединения вольфрама с кремнием и углеродом с образованием силицидов и карбидов менее вероятны, чем реакции восстановления. Испарение оксида вольфрама WO_3 в дуге увеличивает термодинамическую вероятность протекания реакций восстановления, но в большей степени при низкой температуре.

Ключевые слова: термодинамический анализ, энергия Гиббса реакции, порошковая проволока, оксид вольфрама, дуговая наплавка, наплавочная ванна, вольфрам, восстановление, силициды вольфрама, карбиды вольфрама.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-3-211-216

Развитие технологии восстановления деталей машин горно-металлургического комплекса с применением порошковой проволоки ведет к разработке и исследованию новых материалов для наплавки как в Российской Федерации, так и за рубежом [1 – 17].

Широкое распространение для наплавки сталей, обладающих наивысшей износостойкостью, получили порошковые проволоки с вольфрамом, в которых в

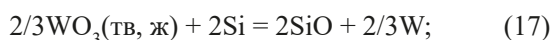
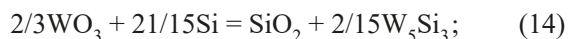
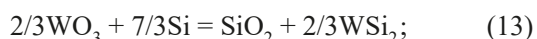
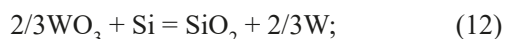
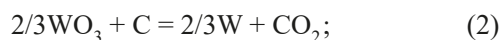
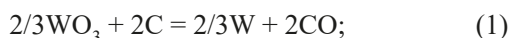
качестве наполнителя служит восстановленный вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты [18 – 20]. Кроме того, для придания определенных служебных свойств могут быть использованы силициды и карбиды вольфрама.

Необходимость применения ресурсосберегающих технологий, а именно, рациональное использование

вольфрама в связи с его высокой стоимостью и дефицитностью, является одним из актуальных направлений в настоящее время. Для практического применения представляет интерес технология наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителя используются с одной стороны оксид вольфрама, а с другой – восстановители. В таких процессах химические соединения вольфрама с неметаллами-восстановителями могут образоваться при дуговом разряде в процессе наплавки.

Настоящая работа посвящена сравнительной термодинамической оценке возможности протекания процессов восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом и кремнием при дуговом разряде при наплавке порошковой проволокой.

Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций:



Все реакции по характеру химического взаимодействия между компонентами можно условно разделить на три типа: (3), (8), (9) – реакции косвенного восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом; (4), (5) и (15), (16) – реакции соединения вольфрама с углеродом и с кремнием; все остальные – реакции прямого восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом и крем-

нием. Реакции восстановления оксида записывали на 1 моль кислорода O_2 , а реакции соединения вольфрама с углеродом и кремнием – на 2/3 моль вольфрама W, поскольку именно в этом максимальном количестве вольфрам образуется в реакциях восстановления оксида. Вероятность протекания реакций (1) – (19) оценивали по стандартной энергии Гиббса.

Необходимые для оценки восстановительных свойств углерода и кремния по отношению к оксиду вольфрама WO_3 термодинамические характеристики реакций (1) – (19) в стандартных условиях $[\Delta_r H^\circ(T), \Delta_r S^\circ(T), \text{ а затем } \Delta_r G^\circ(T)]$ рассчитывали известными методами [21] в интервале температур 1500 – 3500 К по термодинамическим свойствам $[[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})], S^\circ(T), \Delta_r H^\circ(298, 15 \text{ К})]$ реагентов WO_3 , W, C, CO, CO_2 , Si, SiO, SiO_2 [22] и WSi_2 , W_5Si_3 [23, 24].

Термодинамические свойства карбидов вольфрама WC и W_2C в зависимости от температуры в форме таблиц, принятых в работах [22, 23], рассчитывали дополнительно с использованием необходимых для этого исходных данных из справочников [24, 25]. В качестве стандартных для веществ-реагентов в интервале 1500 – 3500 К были выбраны состояния: W(тв); WO_3 (тв, ж) с фазовым переходом при 1745 К; WC(тв), W_2C (тв), C(тв), CO(г), CO_2 (г), WSi_2 (тв, ж) с фазовым переходом при 2433 К; W_5Si_3 (тв, ж) с фазовым переходом при 2623 К; Si(тв, ж) с фазовым переходом при 1690 К; SiO(г), SiO_2 (тв, ж) с фазовым переходом при 1996 К.

Для оценки степени влияния на термодинамические свойства реакций возможного испарения оксида вольфрама WO_3 в дуге рассчитывали термодинамические характеристики двух реакций, в которых в качестве стандартного во всем интервале температур для оксида вольфрама выбрано состояние $WO_3(г)$:



Химический состав и температуры плавления соединений вольфрама с кремнием определяли из диаграммы плавкости системы W–Si согласно данным справочников [26 – 28].

Стандартные энергии Гиббса рассматриваемых реакций (1) – (19) приведены в таблице и на рисунке. Начиная с температуры 2500 К и выше, графики группируются по трем секторам. Первый сектор – наиболее вероятных реакций (11), (10), (1a), (1), (18), (17a), (19), (17) (в порядке уменьшения вероятности их протекания). Это реакции прямого восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом до металла и карбидов с образованием газа CO, реакции прямого восстановления оксида вольфрама WO_3 кремнием до металла и силицидов с образованием газа SiO. Сразу же отметим, что испарение оксида вольфрама WO_3 увеличивает

термодинамическую вероятность протекания реакций восстановления (графики термодинамических свойств реакций (1a), (17a) находятся в этом секторе).

Второй сектор составляют графики $\Delta_r G^\circ = f(T)$ реакций со средней вероятностью протекания (13), (6), (7), (2), (14), (15), (12). Это реакции прямого восстановления оксида вольфрама WO_3 углеродом и кремнием с образованием вольфрама, карбидов и силицидов вольфрама и высших оксидов восстановителей (CO_2 , SiO_2) и реакция (15) образования силицида WSi_2 соединением вольфрама и кремния.

Третий сектор – маловероятные реакции (5), (4), (16), (3), (9), (8). Это реакции соединения вольфрама с кремнием и углеродом с образованием известных карбидов вольфрама и силицида W_5Si_3 , а также реакции косвенного восстановления оксида вольфрама WO_3 оксидом углерода (II). Можно отметить, что в случае оценки термодинамической вероятности протекания реакций (3), (9), (8), косвенного восстановления оксида вольфрама углеродом – по энергии Гиббса реакций $\Delta_r G$, вычисляемой по уравнению изотермы Вант-Гоффа с учетом равновесных парциальных давлений CO и CO_2 согласно реакции газификации углерода $C + CO_2 = 2CO$ [29],

Стандартная энергия Гиббса реакций (1) – (19) в зависимости от температуры

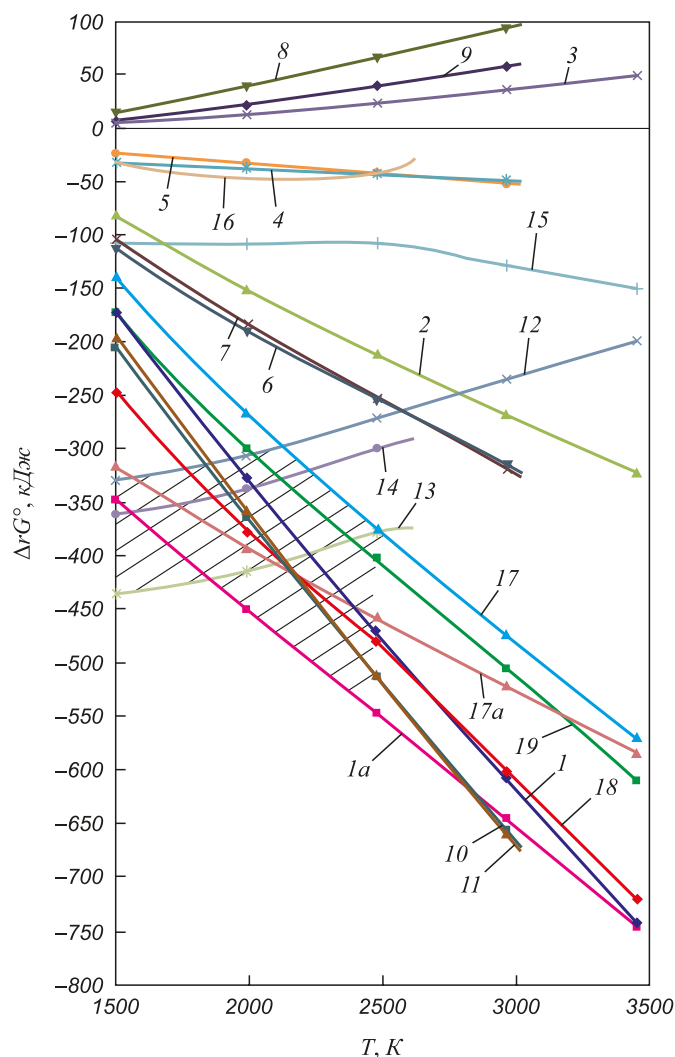
Standard Gibbs energy of reactions (1) – (19) depending on temperature

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$, кДж, при T , К				
	1500	2000	2500	3000	3500
1	-172,230	-326,830	-469,260	-607,390	-742,270
1a	-347,580	-449,500	-545,970	-644,870	-746,810
2	-81,040	-151,090	-210,610	-267,200	-321,740
3	5,080	12,320	24,020	36,490	49,400
4	-31,840	-36,647	-42,38	-48,893	–
5	-23,407	-31,847	-41,200	-51,247	–
6	-112,880	-187,740	-252,990	-316,100	–
7	-104,450	-182,940	-251,810	-318,450	–
8	14,660	39,430	66,790	94,080	–
9	7,350	22,020	39,880	57,920	–
10	-204,070	-363,480	-511,640	-656,290	–
11	-195,640	-358,680	-510,460	-658,640	–
12	-328,433	-305,668	-270,556	-234,836	-198,978
13	-435,490	-414,301	-377,616	–	–
14	-361,281	-337,117	-298,786	–	–
15	-107,057	-108,633	-107,060	-127,994	-149,732
16	-32,848	-31,449	-28,230	–	–
17	-139,948	-268,310	-373,169	-473,615	-570,770
17a	-315,291	-392,631	-457,241	-520,749	-583,703
18	-247,005	-376,943	-480,229	-601,610	-720,502
19	-172,796	-299,759	-401,399	-505,911	-609,540

графики $\Delta_r G = f(T)$ этих реакций перемещаются во второй сектор.

С понижением температуры происходит совмещение температурных зависимостей $\Delta_r G^\circ = f(T)$ в одну область, в которой наблюдается существенное изменение их относительного расположения. Например, при $T < 1500$ К наиболее вероятными становятся реакции (13), (14), (12) восстановления оксида вольфрама WO_3 кремнием с образованием высшего оксида восстановителя SiO_2 .

Для повышения качества термодинамической оценки следует учесть, что образующийся по реакциям (1), (1a), (2), (3), (17), (17a) вольфрам, а также вольфрам в качестве исходного вещества для реакций (4), (5), (15), (16) возможно будет находиться в состоянии растворенного компонента наплавочной ванны при температуре T . Термодинамическая оценка влияния такого состояния на свойства реакции производится по уравнению изотермы Вант-Гоффа



Стандартная энергия Гиббса реакций (1) – (19) в зависимости от температуры

Standard Gibbs energy of reactions (1) – (19) depending on temperature

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ \pm vRT \ln \alpha_{[W]}, \quad (20)$$

где $\alpha_{[W]}$ – активность вольфрама в наплавочном металлическом растворе относительно стандартного состояния «чистый твердый вольфрам при температуре расплава T »; v – стехиометрический коэффициент перед вольфрамом в уравнении реакции; знак «+» ставим для реакций, в которых вольфрам – продукт, знак «–» – для реакций, в которых вольфрам – исходное вещество.

Для оценки тенденции уже достаточно вычислить второе слагаемое в уравнении (20) при $v = 2/3$ и постоянной температуре 2500 К (средняя температура интервала), чтобы увидеть степень влияния при различных вероятных активностях. Величина термодинамического вклада растворимости вольфрама в металле наплавочной ванны в энергию Гиббса реакций показана ниже:

$\alpha_{[W]}$	0,001	0,01	0,1
$\pm 2500 \cdot (2/3) R \ln \alpha_{[W]}, \text{ кДж}$	95,7	63,8	31,9

Оценка тенденции показывает, что растворение вольфрама увеличивает термодинамическую вероятность протекания реакций, идущих с его образованием: величина $\Delta_r G$ становится более отрицательной, чем $\Delta_r G^\circ$. И, наоборот, еще больше понизит вероятность протекания реакций (4), (5), (15), (16). В большей степени изменение $\Delta_r G$ по сравнению с $\Delta_r G^\circ$ ($\approx \pm 96 \text{ кДж}$) происходит при минимальных значениях активности вольфрама.

Вместе с тем, анализ графиков (см. рисунок) показывает, что учет растворения вольфрама в расплаве не оказывает существенного влияния на их относительное расположение. Каждая из реакций останется в своем секторе, о которых сказано выше. Лишь реакция (2) приблизится к границе сектора наиболее вероятных реакций.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура расплава и дуги при наплавке, наряду с составом порошковой проволоки, являются факторами, способными повлиять на состав, а, следовательно, и на служебные свойства наплавленного слоя. В рассматриваемой системе при высоких ($> 2500 \text{ К}$) температурах расплава вероятно образование вольфрама (реакции (1), (1а), (17), (17а)), силицидов вольфрама (реакции (18), (19)), карбидов вольфрама (реакции (10), (11)). Протекание реакций существенно изменяет состав газовой фазы, но не шлаковую фазу в наплавочной ванне. При температурах менее 1500 К наиболее вероятно образование силицидов вольфрама (реакции (13), (14)) и вольфрама (реакция (12)) за счет восстановления оксида вольфрама WO_3 кремнием. При этом шлаковая фаза становится более кислой за счет образующегося оксида кремния SiO_2 . Отметим, однако, что эта область температуры находится ниже температуры плавления оксида вольфрама WO_3 (1745 К). В интервале темпе-

ратур 1500 – 2500 К (заштрихованная зона на рисунке) протекает целый ряд конкурирующих реакций, приводящих к образованию в металлическом расплаве как вольфрама, так и его силицидов и карбидов.

Выводы. Проведенный термодинамический анализ 21 реакции в стандартных состояниях (а для некоторых реакций и в условиях, отличных от стандартных) показывает, что присутствие в порошковой проволоке, используемой для наплавки, наряду с оксидом вольфрама WO_3 восстановителей углерода и кремния обязательно приведет к образованию силицидов и карбидов вольфрама, а возможно, и самого вольфрама. Карбиды могут не образоваться только при низких (менее 1500 К) температурах. При проведении процесса наплавки при низких температурах вероятно увеличение кислотности шлаковой фазы наплавочной ванны.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Klimpel A., Lisiecki A., Janicki D. The study of properties of Ni–WC wires surfaced deposits // J. Mater Process Technol. 2005. No. 164 – 165. P. 299 – 302.
2. Patricio F. Mendez, Nairn Barnes, Kurtis Bell etc. Welding processes for wear resistant overlays // J. of Manufacturing Processes. 2014. Vol. 16. No. 1. P. 4 – 25.
3. Zahmatkesh B., Enayati M.H. A novel approach for development of surface nanocomposite by friction stir processing // Mater Sci Eng: A. 2010. Vol. 527. No. 24 – 25. P. 6734 – 6740.
4. Morisada Y., Fujii H., Mizuno T. etc. Modification of thermally sprayed cemented carbide layer by friction stir processing // Surf Coat Technol. 2010. Vol. 204. No. 15. P. 2459 – 2464.
5. Badisch E., Kirchgabner M. Influence of welding parameters on microstructure and wear behaviour of a typical NiCrBSi hardfacing alloy reinforced with tungsten carbide // Surf Coat Technol. 2008. Vol. 202. No. 24. P. 6016 – 6022.
6. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abrasive deposits against abrasion // Weld Int. 2009. Vol. 23. P. 706 – 716.
7. Klimpel A., Dobrzanski L.A., Janicki D., Lisiecki A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits // J. Mater Process Technol. 2005. No. 164 – 165. P. 1056 – 1061.
8. Kirchgabner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hard-facing alloys under abrasion and impact // Wear. 2008. No. 265. P. 772 – 779.
9. Chang C.-M., Chen Y.-C., Wu W. Microstructural and abrasive characteristics of high carbon Fe–Cr–C hardfacing alloy // Tribol Int. 2010. Vol. 43. No. 5 – 6. P. 929 – 934.
10. Buchanan V.E. Solidification and microstructural characterization of iron–chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying // Surf Coat Technol. 2009. No. 203. P. 3638 – 3646.
11. Buchanan V.E., Shipway P.H., Mc Cartney D.G. Microstructure and abrasive wear behaviour of shielded metal arc welding hardfacing used in the sugarcane industry // Wear. 2007. No. 263. P. 99 – 110.
12. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys // Weld J. 2010. No. 89. P. 133 – 139.
13. Azimi G., Shamanian M. Effects of silicon content on the microstructure and corrosion behavior of Fe–Cr–C hardfacing alloys // J. Alloys Compd. 2010. Vol. 505. No. 2. P. 598 – 603.
14. Mendez P. Modern technologies for the deposition of wear-resistant overlays. – In book: Weld overlay for wear protection. – Edmonton: Canadian Welding Association, 2013.
15. Gusev A.I., Kibko N.V., Kozyrev N.A. etc. A study on the properties of the deposited metal by flux cored wires 40GMFR and 40H3G2MF

- // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. No. 1. P. 012033 1-9.
16. Kozyrev N A, Galevsky G V, Kryukov R E etc. New materials for welding and surfacing // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 150. No. 1. P. 012031 1-8.
 17. Kozyrev N.A., Galevskiy G.V., Titov D.A. etc. On quality of a weld bead using power wire 35V9H3SF (All-Russia Scientific and Practical Conference on Materials Treatment: Current Problems and Solutions. 26–28 November 2015, Yurga, Russia) // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2016. Vol. 125. P. 192 – 199.
 18. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
 19. Пацекин В.П., Рахимов К.З. Производство порошковой проволоки. – М.: Металлургия, 1979. – 80 с.
 20. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974. – 768 с.
 21. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. С. 22.
 22. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0. Data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (дата доступа 19 апреля 2017 г.).
 23. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. Thermochemical Properties of Inorganic Substances – Supplement. – Berlin-Heidelberg-New York; Verlag Stahleisen, Düsseldorf: Springer-Verlag, 1977. – 861 p.
 24. Рузинов Л.П., Гуляницкий Б.С. Равновесные превращения металлургических реакций. – М.: Металлургия, 1975. – 416 с.
 25. Термические константы веществ: Справочник. Вып. 7 / Под ред. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. – М.: Наука, 1978. – 343 с.
 26. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. 2nd ed. – McGraw Hill, New York, 1958. – 1287 p.
 27. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams // American Society for Metals. Metals Park. Vol. 1, 2. – Ohio, 1986 – 1987. – 2224 p.
 28. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник. В 3-х т. Т. 1 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
 29. Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф. и др. Термодинамика реакций восстановления WO_3 углеродом // Вестник СибГИУ. 2016. № 2 (16). С. 15 – 18.

Поступила 19 апреля 2017 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2018. VOL. 61. NO. 3, pp. 211–216.

THERMODYNAMIC ASSESSMENT OF WO_3 REDUCTION BY CARBON AND SILICON

Yu.V. Bendre, V.F. Goryushkin, R.E. Kryukov, N.A. Kozyrev, L.P. Bashchenko

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. Technology of arc surfacing with flux-cored wire, in which tungsten oxide WO_3 and substances containing reducing agents: carbon and silicon are used as fillers, is of interest for implementation in terms of resource saving. Thermodynamic estimation of probability of 21 reactions proceeding under standard conditions was carried out with the use of tabular thermodynamic data for reagents in temperature range of 1500–3500 K. This interval includes temperatures at the arc periphery and in the upper layers of surfacing bath. Among the reactions are direct reduction of tungsten oxide WO_3 by carbon and silicon; indirect reduction of tungsten oxide WO_3 by carbon; reaction of tungsten combination with carbon and silicon with formation of tungsten carbides and silicides. W, WC, W_2C , WSi_2 , W_5Si_3 , CO, CO_2 , SiO, SiO_2 were regarded as possible reaction products. Oxidation reduction reactions were recorded for 1 mole of O_2 , and reactions of tungsten combination with carbon and silicon – for 2/3 moles of W. Probability of reactions proceeding was estimated based on the standard Gibbs energy of reactions. As a standard for reagent substances in the range of 1500 – 3500 K, the following states were selected: W(s), WO_3 (s, l) with phase transition at 1745 K, WC(s), W_2C (s), C(s), CO(g), CO_2 (g), WSi_2 (s, l) with phase transition at 2433 K, W_5Si_3 (s, l) with phase transition at 2623 K, Si(s, l) with phase transition at 1690 K, SiO(g), SiO_2 (s, l) with phase transition at 1996 K. To estimate the degree of influence of reactions of possible evaporation in WO_3 tungsten oxide arc ($T_{boil} = 1943$ K) on thermodynamic properties, thermodynamic characteristics of two reactions were calculated in which WO_3 (g) was chosen as a standard state in the same temperature interval. Thermodynamic analysis of WO_3 reduction shows that temperature of melt along with composition of flux-cored wire can affect composition and service properties of deposited layer. In the system under consideration, formation of tungsten, tungsten silicides and carbides is likely at high temperatures of melt (more than 2500 K). The flow of reactions significantly changes composition of gas phase, but not slag phase in surfacing bath. At temperatures below 1500 K, formation of tungsten and tungsten silicides is most likely due to reduction of WO_3 by silicon, with the slag phase becoming more acidic due to SiO_2 silicon

oxide formation. However, this temperature range is below the melting point of WO_3 tungsten oxide (1745 K). In the temperature range of 1500 – 2500 K, a number of competing reduction reactions occur, as a result of which both tungsten and its silicides and carbides are being formed in metallic melt. Reactions of tungsten combination with silicon and carbon with formation of silicides and carbides are less likely than reduction reactions. Evaporation of tungsten oxide WO_3 in the arc increases thermodynamic probability of reduction reactions occurrence, but more likely at low temperatures.

Keywords: thermodynamic analysis, Gibbs reaction energy, flux-cored wire, tungsten oxide, arc surfacing, surfacing bath, tungsten, reduction, tungsten silicides, tungsten carbides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2018-3-211-216

REFERENCES

1. Klimpel A., Lisiecki A., Janicki D. The study of properties of Ni–WC wires surfaced deposits. *J. Mater Process Technol.* 2005, no. 164-165, pp. 299–302.
2. Patricio F. Mendez, Nairn Barnes, Kurtis Bell, Steven D. Borle, Satya S. Gajapathi, Stuart D. Guest, Hossein Izadi, Ata Kamyabi Gol, Gentry Wood. Welding processes for wear resistant overlays. *J. of Manufacturing Processes.* 2014, vol. 16, no. 1, pp. 4–25.
3. Zahmatkesh B., Enayati M.H. A novel approach for development of surface nanocomposite by friction stir processing. *Mater Sci Eng: A.* 2010, vol. 527, no. 24-25, pp. 6734–6740.
4. Morisada Y., Fujii H., Mizuno T., Abe G., Nagaoka T., Fukusumi M. Modification of thermally sprayed cemented carbide layer by friction stir processing. *Surf Coat Technol.* 2010, vol. 204, no. 15, pp. 2459–2464.
5. Badisch E., Kirchgabner M. Influence of welding parameters on microstructure and wear behaviour of a typical NiCrBSi hardfacing alloy reinforced with tungsten carbide. *Surf Coat Technol.* 2008, vol. 202, no. 24, pp. 6016–6022.
6. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abrasive deposits against abrasion. *Weld Int.* 2009, vol. 23, pp. 706–716.
7. Klimpel A., Dobrzanski L.A., Janicki D., Lisiecki A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits. *J. Mater Process Technol.* 2005, no. 164-165, pp. 1056–1061.

8. Kirchgabner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hard-facing alloys under abrasion and impact. *Wear*. 2008, no. 265, pp. 772–779.
9. Chang C.-M., Chen Y.-C., Wu W. Microstructural and abrasive characteristics of high carbon Fe–Cr–C hardfacing alloy. *Tribol Int*. 2010, vol. 43, no. 5–6, pp. 929–934.
10. Buchanan V.E. Solidification and microstructural characterization of iron–chromium based hardfaced coatings deposited by SMAW and electric arc spraying. *Surf Coat Technol*. 2009, no. 203, pp. 3638–3646.
11. Buchanan V.E., Shipway P.H., Mc Cartney D.G. Microstructure and abrasive wear behaviour of shielded metal arc welding hardfacings used in the sugarcane industry. *Wear*. 2007, no. 263, pp. 99–110.
12. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Weld J*. 2010, no. 89, pp. 133–139.
13. Azimi G., Shamanian M. Effects of silicon content on the microstructure and corrosion behavior of Fe–Cr–C hardfacing alloys. *J. Alloys Compd*. 2010, vol. 505, no. 2, pp. 598–603.
14. Mendez P. Modern technologies for the deposition of wear-resistant overlays. In: *Weld overlay for wear protection*. Edmonton: Canadian Welding Association, 2013.
15. Gusev A.I., Kibko N.V., Kozyrev N.A., Popova M.V., Osetkovsky I.V. A study on the properties of the deposited metal by flux cored wires 40GMFR and 40H3G2MF. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, no. 1, pp. 012033 1–9.
16. Kozyrev N.A., Galevsky G.V., Kryukov R.E., Titov D.A., Shurupov V.M. New materials for welding and surfacing. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, no. 1, pp. 012031 1–8.
17. Kozyrev N.A., Galevskiy G.V., Titov D.A., Kolmogorov D.E., Gussarov D.E. On quality of a weld bead using power wire 35V9H3SF (All-Russian Scientific and Practical Conference on Materials Treatment: Current Problems and Solutions 26–28 November 2015, Yurga, Russia). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 125, pp. 192–199.
18. Samsonov G.V., Vinnitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
19. Patsekin V.P., Rakhimov K.Z. *Proizvodstvo poroshkovoi provoloki* [Production of cored wire]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 80 p. (In Russ.).
20. *Tekhnologiya elektricheskoi svarki metallov i splavov plavleniem* [Technology of electrical welding of metals and alloys by melting]. Paton B.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1974, 768 p. (In Russ.).
21. *Termodinamicheskie svoystva individual'nykh veshchestv. Spravochnik. T. 1. Kn. 1* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book. Vol. 1. Book 1]. Glushko V.P., Gurvich L.V. etc. eds. Moscow: Nauka, 1978, p. 22. (In Russ.).
22. *NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0*. Data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Downey, Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, and A.N. Syvernd. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (Accessed: 19 April, 2017).
23. Barin I., Knacke O., Kubaschewski O. *Thermochemical Properties of Inorganic Substances – Supplement*. Berlin-Heidelberg-New York: Verlag Stahleisen, Düsseldorf: Springer-Verlag, 1977, 861 p.
24. Ruzinov L.P., Gulyanitskii B. S. *Ravnovesnye prevrashcheniya metallurgicheskikh reaktsii* [Equilibrium transformations of metallurgical reactions]. Moscow: Metallurgiya, 1975, 416 p. (In Russ.).
25. *Termicheskie konstanty veshchestv. Spravochnik. Vyp. 7* [Thermal constants of substances. Reference book. Vol. 7]. Glushko V.P., Medvedev V.A. etc. eds. Moscow: Nauka, 1978, 343 p. (In Russ.).
26. Hansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. New York: McGraw Hill, 1958, 1287 p.
27. Massalski T.B. *Binary Alloy Phase Diagrams*. American Society for Metals, Metals Park. Vol. 1, 2. Ohio, 1986–1987, 2224 p.
28. *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskh sistem. Spravochnik: v 3 t. T. 1* [State diagrams of double metal systems. Reference book: in 3 vol. Vol. 1]. Lyakishev N.P. ed. Moscow: Mashinostroenie, 1996, 992 p. (In Russ.).
29. Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Shurupov V.M., Kozyreva O.E. Thermodynamics of reactions of WO₃ reduction by carbon. *Vestnik SibGIU*. 2016, no. 2 (16), pp. 15–18. (In Russ.).

Information about the authors:

Yu.V. Bendre, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (bendre@list.ru)
V.F. Goryushkin, Dr. Sci. (Chem.), Professor the Chair of Science named after V.M. Finkel (koax@sibsiu.ru)
R.E. Kryukov, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (rek_nzrmk@mail.ru)
N.A. Kozyrev, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (kozyrev_na@mtsp.sibsiu.ru)
L.P. Bashchenko, Cand. Sci. (Eng.), Senior Lecturer of the Chair “Thermal Power and Ecology” (luda.baschenko@gmail.com)

Received April 19, 2017