

УДК 621.791:624

## НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ УГЛЕРОДОМ

**Крюков Р.Е.**, к.т.н., доцент кафедры материаловедения, литейного и сварочного  
производства (rek\_nzrmk@mail.ru)

**Горюшкин В.Ф.**, д.х.н., профессор кафедры естественнонаучных дисциплин  
им. проф. В.М. Финкеля (koax@sibsiu.ru)

**Бендре Ю.В.**, к.х.н., доцент кафедры естественнонаучных дисциплин  
им. проф. В.М. Финкеля (bendre@list.ru)

**Бащенко Л.П.**, к.т.н., доцент кафедры теплоэнергетики  
и экологии (luda.baschenko@gmail.com)

**Козырев Н.А.**, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой материаловедения, литейного  
и сварочного производства (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)

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

**Аннотация.** С целью ресурсосбережения хрома представляет большой практический интерес технология дуговой наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителей используются оксид хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и восстановитель – углерод. Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания 16 реакций между ними в стандартных условиях и для некоторых реакций в условиях, отличных от стандартных, по табличным термодинамическим данным реагентов в интервале температур 1500 – 3500 К. В качестве стандартных состояний для реагентов рассматривали:  $\text{Cr}(\text{ref})$  (опорное состояние, температура плавления 2130 К, температура кипения 2952 К),  $\text{Cr}(\text{ж})$ ,  $\text{Cr}(\text{г})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{кр, ж})$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{ж})$ ,  $\text{C}(\text{ref})$ , а в качестве возможных продуктов реакции и стандартных состояний для них  $\text{CO}(\text{г})$ ,  $\text{CO}_2(\text{г})$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6(\text{кр})$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{кр})$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2(\text{кр})$ . Вероятность протекания реакций оценивали по стандартной энергии Гиббса реакций и по энергии Гиббса реакций, рассчитываемой по уравнению изотермы Вант-Гоффа. Учитывалось растворение хрома в металле наплавочной ванны или вероятные парциальные давления  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе, вычисляемые из равновесия реакции газификации углерода. Присутствие в порошковой проволоке для наплавки наряду с оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  углерода в качестве восстановителя обязательно приведет к протеканию восстановительных реакций с образованием карбидов хрома, а возможно, и самого хрома. Наиболее вероятно образование карбида состава  $\text{Cr}_7\text{C}_3(\text{кр})$ . При большом времени нахождения оксида хрома и углерода при температуре выше 2500 К более термодинамически вероятным является процесс образования хрома как компонента наплавочной ванны, а не его карбидов. Оксид хрома имеет наивысшую реакционную способность в состоянии  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{ж})$ . Наиболее вероятным является прямое восстановление. В качестве продукта окисления углерода наиболее вероятно образование  $\text{CO}(\text{г})$ . Растворение хрома в металле увеличивает термодинамическую вероятность протекания реакций с его образованием и еще больше понижает вероятность протекания реакций, в которых хром – исходное вещество.

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, энергия Гиббса реакции, порошковая проволока, оксид хрома, углерод, дуговая наплавка, восстановление, хром, карбиды хрома.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-950-956

### ВВЕДЕНИЕ

Настоящая работа является логическим продолжением серии работ [1 – 4], в которых положено начало по подготовке термодинамической основы для разработки ресурсосберегающей технологии создания слоя легированного металла на поверхности металлических изделий при электродуговой наплавке за счет образования легирующих элементов непосредственно в процессе наплавки в результате взаимодействия оксидных материалов и восстановителей, целенаправленно вводимых в порошковую проволоку. Из анализа физических процессов при наплавке [5 – 7] следует, что формирование на торцевой поверхности электрода жидкой капли, ее

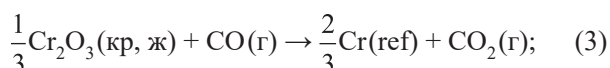
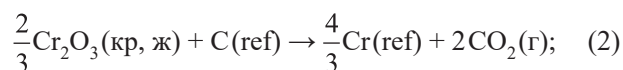
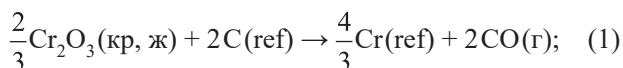
отрыв, перенос вещества в жидкую сварочную ванну на поверхности обрабатываемого металла и затвердевание металла сварочной ванны по времени длится около 10 с. При этом температура на поверхности капли в момент отрыва может достигать 2950 – 3000 К. Характерным для процесса является то, что температура в створе дуги может достигать 10 000 – 12 000 К, а некоторые компоненты электрода при испарении находятся короткое время в приэлектродном пространстве и створе дуги при температурах выше 3000 К в атомарном, молекулярном и в ионизированном состоянии (дуга может гореть устойчиво даже в вакууме). Фактически решается вопрос о том, из оксидов каких металлов, признанных легирующими, и при использовании каких

восстановителей можно ожидать с наибольшей термодинамической вероятностью образования за короткое время продуктов восстановления в затвердевшем металле сварочной ванны. Следует также отметить, что на настоящем этапе термодинамических расчетов возможность участия в реакциях ионизированных частиц плазмы не рассматривается.

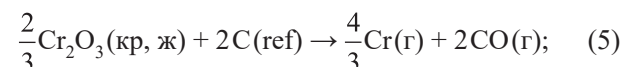
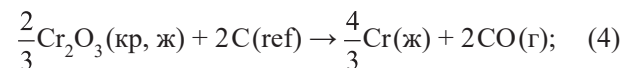
### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

В настоящей работе анализируется термодинамика взаимодействия в системе оксид хрома – углерод. Проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций:

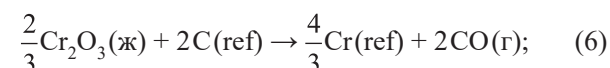
I



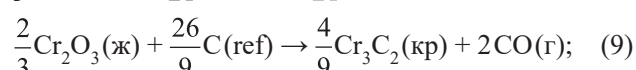
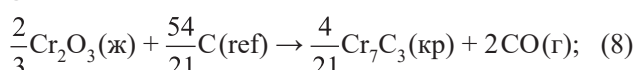
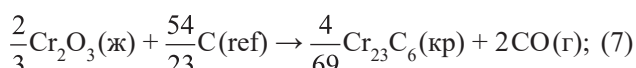
II



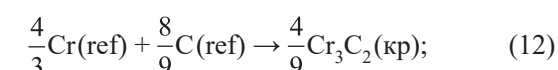
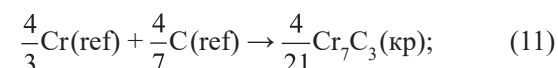
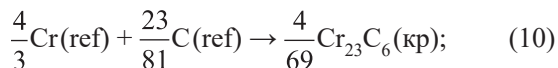
III



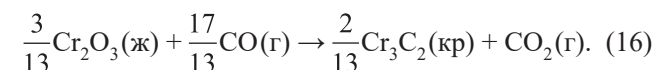
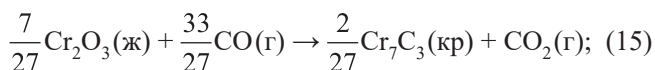
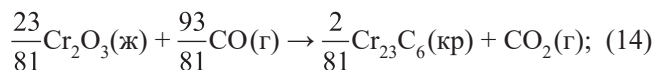
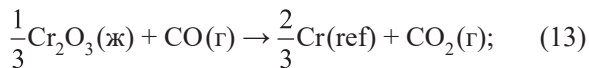
IV



V



VI



Все реакции записывали на 1 моль кислорода. Термодинамические характеристики реакций (1) – (16) в стандартных условиях  $[\Delta_f H^\circ(T), \Delta_f S^\circ(T), \Delta_f G^\circ(T)]$  рассчитывали известными методами [8] в интервале температур 1500 – 3500 К по термодинамическим свойствам  $[[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})], S^\circ(T), \Delta_f H^\circ(298,15 \text{ К})]$  реагентов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , Cr, C, CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  [9].

В качестве стандартных состояний для веществ-реагентов в интервале 1500 – 3500 К были использованы: Cr(ref) (опорное состояние) с температурой плавления 2130 К и температурой кипения 2952 К; Cr(ж) (1500 – 3500 К); Cr(г) (1500 – 3500 К);  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (кр, ж) с температурой плавления 2603 К;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (ж) (1500 – 3500 К); C(ref) (1500 – 3500 К); CO(г) (1500 – 3500 К);  $\text{CO}_2$ (г) (1500 – 3500 К);  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ (кр) (1500 – 2000 К);  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ (кр) (1500 – 2500 К);  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ (кр) (1500 – 2500 К). Из списка стандартных состояний следует, что для некоторых веществ стандартные состояния в расчетах оставались неизменными: C(ref), CO(г),  $\text{CO}_2$ (г),  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ (кр),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ (кр),  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ (кр). Химический состав карбидов хрома, для которых в работе [8] имеются таблицы термодинамических свойств, совпадает с данными по диаграмме состояния системы Cr–C в работе [9].

Стандартные значения энергии Гиббса для рассматриваемых реакций (1) – (16), получившиеся в результате расчета, приведены в таблице и на рисунке. Условно для удобства анализа и обсуждения все 16 реакций можно разделить на шесть групп. При проведении расчетов по реакциям (1) – (3) (первая группа) стандартные состояния для оксида хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (кр, ж) и самого хрома Cr(ref) не изменяли, при этом оценивали термодинамическую вероятность восстановления оксида хрома углеродом с образованием хрома и оксида углерода (II) – реакция (1), а также хрома и оксида углерода (IV) – реакция (2) и вероятность получения хрома за счет восстановления оксида хрома оксидом углерода (II) – реакция (3). Как следует из данных таблицы, наибольшей термодинамической вероятностью отличается реакция (1), при этом, как и следовало ожидать, восстановительная способность твердого углерода с увеличением температуры резко возрастает. Протекание реакции (3) не является термодинамически вероятным в стандартных условиях, а реакция (2) становится возможной после 3100 К.

Во вторую группу вошли реакции (4) и (5), в которых  $\text{CO}_2$ (г) как возможный продукт реакции прямого восстановления оксида хрома углеродом не рассматривается, но изменяется стандартное состояние для хрома: Cr(ref) → Cr(ж) – реакция (4) и Cr(ref) → Cr(г) – реакция (5). Из расчетов следует, что метастабильные состояния хрома Cr(ж) выше температуры кипения (перегретый жидкий хром) и Cr(ж) ниже температуры плавления (переохлажденная жидкость) в интервале 2000 – 3500 К устойчивы в равновесии реакций, так как стандартная энергия Гиббса реакции (4) мало отличается от стандартной энергии Гиббса реакции (1).

**Стандартные энергии Гиббса, энергии Гиббса реакций (1) – (16)  
в зависимости от температуры**

**Standard Gibbs energies, Gibbs energies of reactions (1) – (16)  
depending on temperature**

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T), \Delta_r G(T)$ (нижний ряд в строке), кДж, при $T, K$							
	1500	2000	2130	2500	2603	2952	3000	3500
(1)	8,14	–161,06	–205,02	–334,20	–370,13	–478,78	–500,92	–730,50
(2)	164,99	115,84	103,39	64,50	53,84	31,19	20,91	–84,49
(3)	95,26	95,21	94,94	91,55	90,50	93,05	89,73	55,28
	4,06	–80,53	–	–167,10	–	–	–250,46	–365,25
(4)	17,72	–159,31	–204,99	–334,20	–369,97	–478,76	–493,58	–646,98
(5)	247,46	–10,80	–77,15	–264,40	–316,16	–478,76	–500,92	–730,50
(6)	–25,75	–180,32	–220,29	–337,60	–370,13	–478,78	–500,92	–730,50
(7)	–50,55	–206,56	–	–	–	–	–	–
(8)	–65,81	–223,42	–	–378,12	–	–	–	–
(9)	–34,85	–193,12	–	–348,49	–	–	–	–
(10)	–24,80	–26,25	–	–	–	–	–	–
(11)	–40,06	–43,10	–43,62	–40,52	–	–	–	–
(12)	–47,04	–50,74	–51,44	–48,82	–	–	–	–
(13)	78,32	85,58	87,30	89,85	90,56	93,05	89,73	55,28
	–12,88	–90,16	–	–168,80	–	–	–250,46	–365,25
(14)	69,66	87,75	–	–	–	–	–	–
	–21,54	–87,98	–	–	–	–	–	–
(15)	65,60	88,85	94,82	111,61	–	–	–	–
	–25,60	–86,88	–	–147,05	–	–	–	–
(16)	66,00	95,75	103,39	124,89	–	–	–	–
	–25,20	–79,98	–	–133,76	–	–	–	–

Состояние же хрома в виде пара  $Cr(g)$  (реакция (5)) при температурах меньше, чем температура его кипения, маловероятно, особенно при температуре меньше 2000 К.

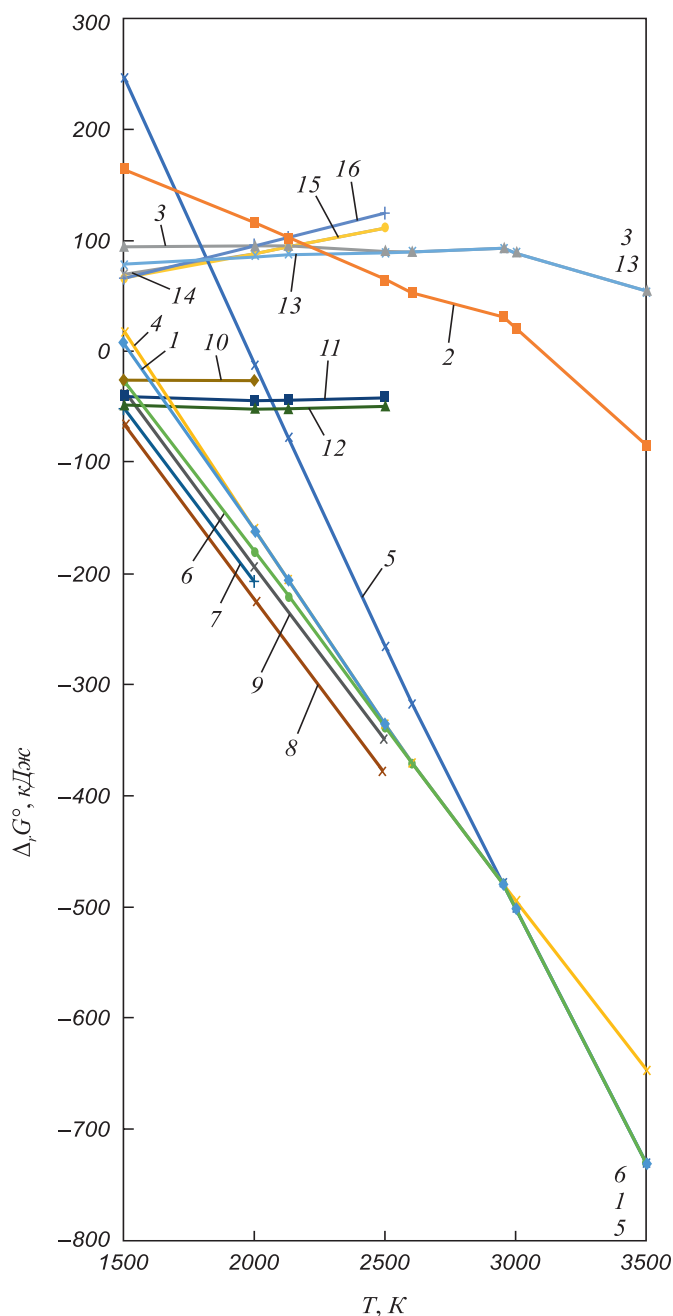
Реакция (6) – это третья смысловая позиция в перечне групп реакций. В ней оставляем  $Cr(ref)$  и  $C(ref)$  как наиболее предпочтительные стандартные состояния и изменяем стандартное состояние для оксида хрома:  $Cr_2O_3(кр, ж) \rightarrow Cr_2O_3(ж)$ . Метастабильный жидкий оксид хрома при температуре меньше 2603 К отличается большим химическим сродством к углероду при образовании  $Cr(ref)$  и  $CO(g)$ , чем кристаллический оксид хрома (см. таблицу).

Четвертую группу реакций составляют реакции (7) – (9), в которых рассматриваем вероятность образования карбидов хрома, естественно, при взаимодействии  $Cr_2O_3(ж)$ ,  $C(ref)$  и  $CO(g)$ . Все три реакции в температурном интервале устойчивости инконгруэнтно-плавящихся твердых карбидов хрома термодинамически более вероятны, чем реакции (1) и (6). Причем по имеющимся термодинамическим данным для карбидов наиболее вероятно образование карбида состава  $Cr_7C_3(кр)$ .

В пятой группе реакций рассмотрели термодинамическую вероятность образования трех карбидов хрома путем прямого взаимодействия между хромом и углеродом (реакции (10) – (12)). Все три реакции вероятны, однако химическое сродство хрома к углероду меньше, чем сродство оксида хрома к углероду с образованием тех же карбидов и  $CO$ .

В шестой группе реакций рассмотрели возможность образования трех карбидов хрома восстановлением жидкого оксида хрома  $Cr_2O_3(ж)$  оксидом углерода (II). Для сравнения сюда же включили и образование хрома  $Cr(ref)$  из тех же исходных веществ (реакция (13) отличается от реакции (3) только стандартным состоянием оксида хрома). Из данных таблицы следует, что косвенным восстановлением  $CO$  карбиды хрома также не могут быть получены в стандартных условиях, как и чистый хром.

Еще одной особенностью электродуговой наплавки являются интенсивные конвективные течения в расплавленных фазах: как на электроде, так и в наплавочной ванне. Это означает, что при термодинамической оценке необходимо учесть, что образующийся по реакциям (1) – (4), (6), (13) хром, а также хром в качестве



Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (16) в зависимости от температуры

Standard Gibbs energies of reactions (1) – (16) depending on temperature

исходного вещества для реакций (10) – (12) вероятно будет находиться в состоянии растворенного компонента при температуре  $T$ .

Термодинамическая оценка влияния такого состояния на свойства реакции проводится по уравнению изотермы Вант-Гоффа:

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ \pm vRT \ln \alpha_{[\text{Cr}]}, \quad (17)$$

где  $\alpha_{[\text{Cr}]}$  – активность хрома в расплавленном металле относительно стандартного состояния «чистый твер-

дый или жидкий (в зависимости от температуры) хром при температуре расплава  $T$ »;  $v$  – стехиометрический коэффициент перед хромом в уравнении реакции (знак «+» ставится для реакций, в которых хром – продукт, и знак «–» – для реакций, в которых хром – исходное вещество).

Для оценки тенденции уже достаточно вычислить второе слагаемое в уравнении (17) при  $v = \frac{4}{3}$  и постоянной температуре 2500 К (средняя температура интервала), чтобы увидеть степень влияния при различных вероятных активностях. Термодинамический вклад растворимости хрома в расплавленном металле в энергию Гиббса реакций приведен ниже:

$\alpha_{[\text{Cr}]}$	0,001	0,01	0,1
$\pm 2500 \frac{4}{3} R \ln \alpha_{[\text{Cr}]}, \text{ кДж}$	191,437	127,63	62,81

Оценка тенденции показывает, что растворение хрома увеличивает термодинамическую вероятность протекания реакций, идущих с его образованием:  $\Delta_r G$  становится более отрицательным, чем  $\Delta_r G^\circ$ . И, наоборот, еще больше понизит вероятность протекания реакций (10) – (12). В большей степени изменение  $\Delta_r G$  по сравнению с  $\Delta_r G^\circ$  происходит при минимальных значениях активности хрома ( $\approx \pm 200$  кДж).

С учетом того, что вся отрицательная область  $\Delta_r G^\circ$  на графике (см. рисунок) занимает интервал в 750 кДж, то вклад в 200 кДж выглядит весьма существенным; при этом разрыв в вероятности протекания между некоторыми реакциями существенно увеличивается.

В присутствии твердого углерода и кислорода содержание газов  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  и их парциальные давления в системе не могут быть произвольными, а определяются равновесием реакции газификации углерода:



Особенность термодинамики этой реакции заключается в том, что, начиная с температуры 1500 К, равновесная газовая фаза состоит практически из индивидуального  $\text{CO}$ . Поэтому принимать  $P_{\text{CO}_2} = 1$  атм, как того требуют стандартные условия для газа, и делать выводы по  $\Delta_r G^\circ$  о глубине протекания реакций (3), (13) – (16) не совсем корректно. Поэтому для этих реакций дополнительно рассчитывали  $\Delta_r G$  по уравнению изотермы Вант-Гоффа с учетом равновесных парциальных давлений  $P_{\text{CO}}$  и  $P_{\text{CO}_2}$ , согласно реакции газификации углерода, равновесие которой рассчитывали отдельно. Для реакций (3), (13) – (16) уравнение изотермы Вант-Гоффа можно записать следующим образом:

$$\Delta_r G(3) = \Delta_r G^\circ(3) + RT(\ln P_{\text{CO}_2} - \ln P_{\text{CO}}); \quad (19)$$



$$\Delta_r G(13) = \Delta_r G^\circ(13) + RT(\ln P_{\text{CO}_2} - \ln P_{\text{CO}}); \quad (20)$$

$$\Delta_r G(14) = \Delta_r G^\circ(14) + RT\left(\ln P_{\text{CO}_2} - \frac{93}{81} \ln P_{\text{CO}}\right); \quad (21)$$

$$\Delta_r G(15) = \Delta_r G^\circ(15) + RT\left(\ln P_{\text{CO}_2} - \frac{33}{27} \ln P_{\text{CO}}\right); \quad (22)$$

$$\Delta_r G(16) = \Delta_r G^\circ(16) + RT\left(\ln P_{\text{CO}_2} - \frac{17}{13} \ln P_{\text{CO}}\right). \quad (23)$$

Рассчитанные по уравнениям (19) – (23) энергии Гиббса реакций приведены в таблице (нижний ряд значений для соответствующих реакций в зависимости от температуры). Анализ данных по  $\Delta_r G$  показывает, что с учетом возможного фактического содержания СО и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе реакции косвенного восстановления оксида хрома становятся вероятными и могут дополнять процесс прямого восстановления.

Расчеты могут быть полезны при изготовлении ряда порошковых проволок, содержащих хром [11 – 21].

## Выводы

Проведенный термодинамический анализ 16 реакций в стандартных состояниях и в условиях, отличных от стандартных, показывает, что присутствие в порошковой проволоке, используемой для наплавки, наряду с оксидом хрома  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в качестве восстановителя углерода обязательно приведет к протеканию восстановительных реакций с образованием карбидов хрома, а возможно, и самого хрома. Чем больше времени оксид хрома и углерод будут в условиях электродугового процесса находиться при температуре выше 2500 К, тем более термодинамически вероятным является процесс образования хрома как компонента наплавочной ванны. Оксид хрома имеет наивысшую реакционную способность, находясь в состоянии  $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{ж})$ . Наиболее вероятным путем участия углерода в восстановительном процессе является прямое восстановление. В качестве продукта окисления углерода наиболее вероятно образование СО(г). Растворение хрома в металле увеличивает термодинамическую вероятность протекания реакций, идущих с его образованием и, наоборот, еще больше понижает вероятность протекания реакций, в которых хром – исходное вещество. С учетом возможного фактического содержания СО и  $\text{CO}_2$  в газовой фазе по равновесию реакции газификации углерода реакции косвенного восстановления оксида хрома становятся вероятными и могут дополнять процесс прямого восстановления.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Шурупов В.М., Козырева О.Е. Термодинамика реакций восстановления  $\text{WO}_3$  углеродом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2016. № 2. С. 15 – 17.
2. Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Крюков Р.Е., Козырев Н.А., Шурупов В.М. Некоторые термодинамические аспекты восстановления вольфрама из оксида  $\text{WO}_3$  кремнием // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 481 – 485.
3. Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Крюков Р.Е., Козырев Н.А., Баченко Л.П. Термодинамическая оценка процессов восстановления  $\text{WO}_3$  углеродом и кремнием // Изв. вуз. Черная металлургия. 2018. Т. 61. № 3. С. 211 – 216.
4. Крюков Р.Е., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Козырев Н.А., Шурупов В.М. Некоторые термодинамические аспекты восстановления  $\text{WO}_3$  алюминием // Изв. вуз. Черная металлургия. 2019. Т. 62. № 2. С. 128 – 133.
5. Choi J.H., Lee J., Yoo C.D. Dynamic force balance model for metal transfer analysis in arc welding // J. Phys. D: Appl. Phys. 2001. Vol. 34. P. 2658 – 2664.
6. Lu F., Wang H.P., Murphy A.B., Carlson B.E. Analysis of energy flow in gas metal arc welding processes through self-consistent three-dimensional process simulation // International Journal of Heat and Mass Transfer. 2014. Vol. 68. P. 215 – 223.
7. Tashiro S., Zeniya T., Murphy A.B., Tanaka M. Visualization of fume formation process in arc welding with numerical simulation // Surface and Coatings Technology. 2013. Vol. 228. P. 301 – 305.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. С. 22.
9. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Электронный ресурс]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Dawney, D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, A.N. Syvernd. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (Дата обращения 15.06.2019).
10. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. 2<sup>nd</sup> ed. – New York: McGraw Hill Companies Inc., 1958. – 1287 p.
11. Schastlivtsev V.M., Filippov M.A. Role of the Bogachev mints concept of metastability of austenite in choosing wear-resistant materials // Metal Science and Heat Treatment. 2005. Vol. 47. No. 1-2. P. 3 – 5.
12. Коробов Ю.С., Филиппов М.А., Макаров А.В., Верхорузов В.С., Невежин С.В., Кашфуллин А.М. Стойкость наплавленных слоев и напыленных покрытий со структурой метастабильного аустенита против абразивного и адгезионного изнашивания // Известия Самарского научного центра РАН. 2015. Т. 17. № 2. С. 224 – 230.
13. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron // Welding International. 2008. Vol. 22. No. 11. P. 796 – 800.
14. Kejžar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling // Welding International. 2005. Vol. 20. No. 6. P. 961 – 976.
15. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC – Co composite hard coatings // Surface Engineering. 1997. Vol. 13. No. 3. P. 247 – 250.
16. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel // Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces. 2014. Vol. 8. No. 2. P. 90 – 97.
17. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lehchilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite // Welding International. 2015. Vol. 29. P. 819 – 822.
18. Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y., Li R. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings // Surface Engineering. 2014. Vol. 30. P. 784 – 790.
19. Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems // Materials Technology. 1999. Vol. 14. P. 126 – 129.
20. Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy // Materials Science and Technology. 2014. Vol. 30. P. 316 – 322.

21. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance // *Surface Engineering*. 2016. Vol. 46. P. 1 – 7.

Поступила в редакцию 3 июня 2019 г.  
После доработки 11 сентября 2019 г.  
Принята к публикации 20 сентября 2019 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. VOL. 62. NO. 12, pp. 950–956.

## THERMODYNAMIC ASPECTS OF $\text{Cr}_2\text{O}_3$ REDUCTION BY CARBON

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

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

**Abstract.** In order to save resources of chromium, technology of flux-cored wire surfacing is of great practical interest. In this case  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  chromium oxide and carbon as a reducing agent are used as fillers. Thermodynamic assessment of probability of 16 reactions between them under standard conditions and for certain reactions under conditions different from standard was carried out using tabulated thermodynamic data of reactants in temperature range of 1500 – 3500 K. The following states were considered as standard states for reactants: Cr(ref) (reference state, melting point 2130 K, boiling point 2952 K), Cr(liq), Cr(gas),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (cr, liq),  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (gas), C(ref), and as possible reaction products and standard states for them CO(gas),  $\text{CO}_2$ (gas),  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ (cr),  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ (cr),  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ (cr). Probability of reactions was estimated using standard Gibbs energy and the Gibbs energy calculated using the Van Goff isotherm equation. Dissolution of chromium in metal of surfacing bath or probable partial pressures of CO and  $\text{CO}_2$  in gas phase was taken into account and was calculated from equilibrium of carbon gasification reaction. Presence of carbon in flux-cored wire with chromium oxide  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  as a reducing agent will necessarily lead to occurrence of reduction reactions with generation of chromium carbides, and possibly chromium itself. Generation of  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ (cr) carbide is likely. With longer life time of chromium oxide and carbon at a temperature above 2500 K, generation of chromium as a component of the surfacing bath is more thermodynamically probable than generation of its carbides. Chromium oxide has the highest reactivity in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ (liq) state. Direct reduction is preferential. Generation of CO(gas) as a product of carbon oxidation is more probable. Dissolution of chromium in metal increases thermodynamic probability of reactions with its generation and further reduces probability of reactions in which chromium is the starting material.

**Keywords:** analysis, Gibbs energy of reaction, cored wire, chromium oxide, carbon, arc surfacing, reduction, chromium, chromium carbides.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-12-950-956

## REFERENCES

- Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Shurupov V.M., Kozyreva O.E. Thermodynamics of reactions of  $\text{WO}_3$  reduction by carbon. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*. 2016, no. 2, pp. 15–17. (In Russ.).
- Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Shurupov V.M. Some thermodynamic aspects of  $\text{WO}_3$  recovery by silicon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 481–485. (In Russ.).
- Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Bashchenko L.P. Thermodynamic assessment of  $\text{WO}_3$  reduction by carbon and silicon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2018, vol. 61, no. 3, pp. 211–216. (In Russ.).
- Kryukov R.E., Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kozyrev N.A., Shurupov V.M. Some thermodynamic aspects of  $\text{WO}_3$  reduction by aluminum. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2019, vol. 62, no. 2, pp. 128–133. (In Russ.).
- Choi J.H., Lee J., Yoo C.D. Dynamic force balance model for metal transfer analysis in arc welding. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, vol. 34, pp. 2658–2664.
- Lu F., Wang H.P., Murphy A.B., Carlson B.E. Analysis of energy flow in gas metal arc welding processes through self-consistent three-dimensional process simulation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014, vol. 68, pp. 215–223.
- Tashiro S., Zeniya T., Murphy A.B., Tanaka M. Visualization of fume formation process in arc welding with numerical simulation. *Surface and Coatings Technology*. 2013, vol. 228, pp. 301–305.
- Termodinamicheskie svoistva 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.).
- NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0* [Electronic resource]: 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. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf>. (Accessed 15.06.2019).
- Hansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. 2<sup>nd</sup> ed. New York: McGraw Hill Companies Inc., 1958, 1287 p.
- Schastlivtsev V.M., Filippov M.A. Role of the Bogachev mints concept of metastability of austenite in choosing wear-resistant materials. *Metal Science and Heat Treatment*. 2005, vol. 47, no. 1-2, pp. 3–5.
- Korobov Yu.S., Filippov M.A., Makarov A.V., Verkhorubov V.S., Nevezhin S.V., Kashfullin A.M. Stability of surfaced layers and deposited coatings with metastable austenite structure to abrasive and adhesive fracture. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra RAN*. 2015, vol. 17, no. 2, pp. 224–230. (In Russ.).
- Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008, vol. 22, no. 11, pp. 796–800.
- Kejžar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling. *Welding International*. 2005, vol. 20, no. 6, pp. 961–976.
- Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC – Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997, vol. 13, no. 3, pp. 247–250.
- Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology – Materials, Surfaces and Interfaces*. 2014, vol. 8, no. 2, pp. 90–97.
- Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lehchilo V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite. *Welding International*. 2015, vol. 29, pp. 819–822.
- Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y., Li R. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings. *Surface Engineering*. 2014, vol. 30, pp. 784–790.
- Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems. *Materials Technology*. 1999, vol. 14, pp. 126–129.
- Liu D.S., Liu R.P., Wei Y.H. Influence of tungsten on microstructure and wear resistance of iron base hardfacing alloy. *Materials Science and Technology*. 2014, vol. 30, pp. 316–322.
- Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance. *Surface Engineering*. 2016, vol. 46, pp. 1–7.

**Information about the authors:**

**R.E. Kryukov**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”*  
(rek\_nzrmk@mail.ru)

**V.F. Goryushkin**, *Dr. Sci. (Chem.), Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel* (koax@sibsiu.ru)

**Yu.V. Bendre**, *Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel* (bendre@list.ru)

**L.P. Bashchenko**, *Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Thermal Power and Ecology”* (luda.baschenko@gmail.com)

**N.A. Kozyrev**, *Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production”*  
(kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)

Received June 3, 2019

Revised September 11, 2019

Accepted September 20, 2019

---