

## Теплофизические основы энергетических процессов

УДК 544.344.3/.4

**Бондаренко В.П.**, чл.-корр. НАН Украины, докт. техн. наук, проф.,  
**Матвейчук А.А.**

**Институт сверхтвёрдых материалов НАН Украины, Киев**

ул. Автозаводская, 2, 04074 Киев, Украина, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua,  
matviichuk@ism.kiev.ua

### Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе C–W–H

На основе подробного исследования химических равновесий в системе C–W–H с помощью программы FactSage проведена термодинамическая оценка условий получения WC без примесей W, W<sub>2</sub>C и C. Расчеты равновесных состояний показали, что для исключения в WC примесей W<sub>2</sub>C синтез WC необходимо вести при температурах ниже 1320 °C. При этом достаточно не допускать появления в WC только примесей W и C. На концентрационном треугольнике системы C–W–H были проведены предполагаемые квазибинарные разрезы: WC–CH<sub>4</sub>, WC–H и W–CH<sub>4</sub>, для которых были произведены расчеты химических равновесий различных составов в зависимости от температуры. Это позволило установить, что в системе C–W–H существуют два разреза: квазибинарный разрез особого вида WC–CH<sub>4</sub> и частично квазибинарный разрез WC–H. При этом разрез WC–CH<sub>4</sub> действительный при температурах 100–1320 °C, а разрез WC–H – при температурах 700–1320 °C. Анализ полученных результатов указывает на то, что с термодинамической точки зрения получить WC, не содержащий вольфрама или углерода, при нагревании и охлаждении смесей WC и H<sub>2</sub> или WC и CH<sub>4</sub> невозможно, так как при охлаждении смеси WC и H<sub>2</sub> при температурах ниже 700 °C в продуктах реакции из-за обезуглероживания WC водородом будет присутствовать вольфрам, а при нагреве смеси WC и CH<sub>4</sub> в продуктах реакции будет присутствовать свободный углерод, который при охлаждении ниже 1000 °C из-за кинетического торможения удалить будет невозможно. На основе выполненных расчетов равновесных состояний в системе C–W–H предложен ряд возможных вариантов неравновесных процессов, способных обеспечить получение WC без примеси W или C. *Библ. 7, рис. 10, табл. 8.*

**Ключевые слова:** тройная система углерод – вольфрам – водород, равновесное состояние, квазибинарный разрез, свободный углерод, газовая фаза, триангуляция.

Тройная система С–W–Н является важной составляющей четверной системы С–W–Н–О, которая служит основой управления процессами производства высококачественных вольфрамовых твердых сплавов. В системе С–W–Н осуществляется получение карбидов вольфрама WC и W<sub>2</sub>C, являющихся основными компонентами спеченных и наплавочных твердых сплавов. В связи с этим отдельные реакции получения WC и W<sub>2</sub>C экспериментально изучены достаточно подробно [1]. Однако оценке химических равновесий в этой системе уделялось недостаточное внимание. В результате решить проблему производства карбида WC без примесей W, W<sub>2</sub>C или С на практике не удалось до сих пор. Наличие этих примесей в WC, а соответственно и в спеченных твердых сплавах, существенно ухудшает их качество. В связи с этим организация производства WC без примесей W, W<sub>2</sub>C и С является весьма актуальной.

Решение этой проблемы без глубокого знания химических равновесий в системе С–W–Н не возможно. Исходя из изложенного выше, целью настоящей работы является изучение химических равновесий в системе С–W–Н с использованием компьютерной программы FactSage-Web [2]. Общая методика проведения расчетов подобных систем по этой программе изложена в работе [3].

Особенностью системы С–W–Н является наличие в двойных системах С–W и С–Н двойных соединений WC, W<sub>2</sub>C и CH<sub>4</sub> [1, 4]. В системе W–Н при взаимодействии вольфрама с водородом гидриды вольфрама не образуются даже с атомарным водородом [5].

В связи с тем, что в литературе [1, 6] температура начала образования W<sub>2</sub>C не приводится, нами по использованному в данной работе программе и базе термодинамических данных был проведен расчет интервала температур существования W<sub>2</sub>C. Установлено, что в интервале 100–2600 °С, который наиболее часто используют на практике, с термодинамической точки зрения W<sub>2</sub>C существует только при температурах больше 1320 °С (рис.1, табл.1). Ниже этой температуры в двойной системе С–W существует только соединение WC. Поэтому триангуляция тройной системы С–W–Н производилась только до температуры 1320 °С с учетом нали-

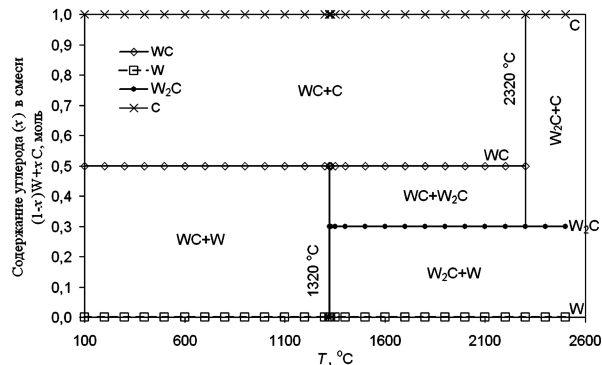


Рис.1. Компьютерная оценка области существования W<sub>2</sub>C.

чия в системе только соединения WC. Такой подход упрощает проблему получения WC без примесей, так как в интервале температур 100–1320 °С необходимо не допускать появления в WC только двух примесей: W или С. Учитывая эти данные, в тройной системе С–W–Н в интервале температур от 100 до 1300 °С можно провести предполагаемые квазибинарные разрезы так, как это показано на рис.2.

Из рис.2 видно, что разрез WC–CH<sub>4</sub> в принципе может быть квазибинарным, так как он не пересекается другими разрезами. Из двух разрезов (WC–Н и W–CH<sub>4</sub>), исходя из правила, что квазибинарные разрезы не могут пересекаться, квазибинарным может быть только один из них. В связи с этим для этих двух разрезов вначале расчет производился для точки пересечения этих двух разрезов (точка 3), а затем делались проверочные расчеты для нескольких точек, расположенных на разрезе WC–Н (точки 4, 5). Результаты расчетов приведены на рис. 3–7 и в табл. 2–6.

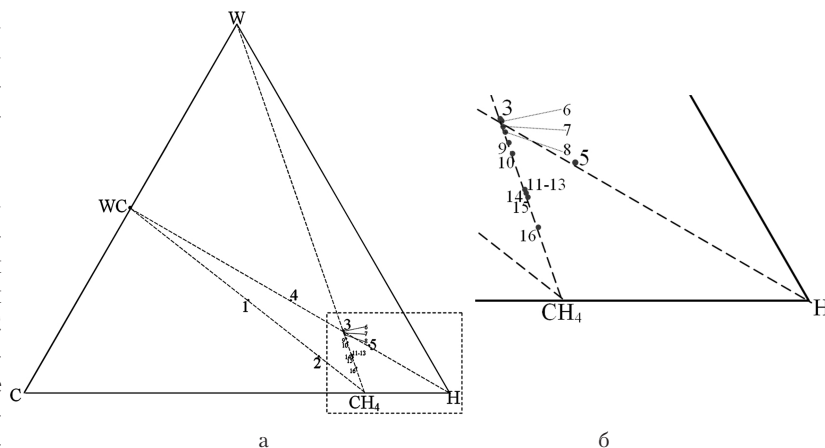


Рис. 2. Концентрационный треугольник с предполагаемыми квазибинарными разрезами в системе С–W–Н при температурах от 100 до 1300 °С (цифрами отмечены точки, для которых проведены расчеты равновесных составов) (а) и увеличенная область части разреза W–CH<sub>4</sub> с нанесенными на нее точками равновесных составов (б).

Таблица 1. Результаты расчета зависимости равновесных составов продуктов реакции от температуры при использовании в качестве исходных материалов вольфрама (W), углерода (C) и их смесей W + 1/3C, W + 1/2C, W + 2/3C, W + C и W + 2C

T, °C	x <sub>1</sub>		W + 1/3 C			W + 1/2C			W + 2/3C			W + C			W + 2C							
	W	W	WC	W	W <sub>2</sub> C	WC	W	W <sub>2</sub> C	WC	W	W <sub>2</sub> C	WC	W	W <sub>2</sub> C	WC	W	W <sub>2</sub> C	WC	W	W <sub>2</sub> C	WC	
2500	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,167	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	1,5	1,0
2400	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,167	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	1,5	1,0
2350	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,167	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	1,5	1,0
2325	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,0	0,5	0,0	0,167	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	1,5	1,0
<b>2320</b>	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,5	0,0	0,5	0,0	1,5	1,0
2300	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
2200	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
2100	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
2000	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1900	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1800	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1700	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1600	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1500	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1400	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1350	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1330	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1325	1,0	0,0	0,33	0,33	0,0	0,5	0,0	0,33	0,33	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
<b>1320</b>	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1300	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1200	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1100	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
1000	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
900	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
800	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
700	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
600	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
500	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
400	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
300	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
200	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0
100	1,0	0,33	0,67	0,0	0,5	0,0	0,50	0,50	0,67	0,0	0,33	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0

Примечание. x<sub>1</sub> – состав исходной смеси; x<sub>2</sub> – состав продуктов реакции при использовании соответствующей исходной смеси.

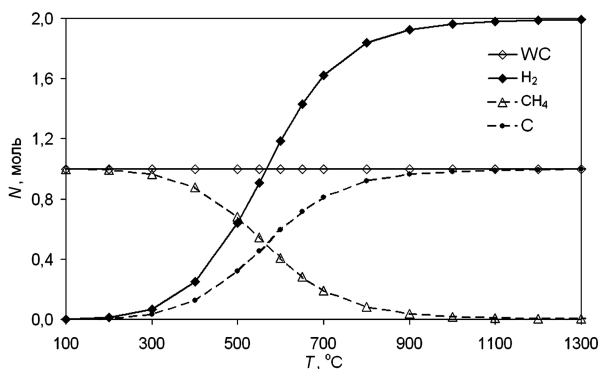


Рис. 3. Зависимость содержания компонентов реакции при исходном содержании WC и CH<sub>4</sub> по 1 моль при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 1 на рис.2).

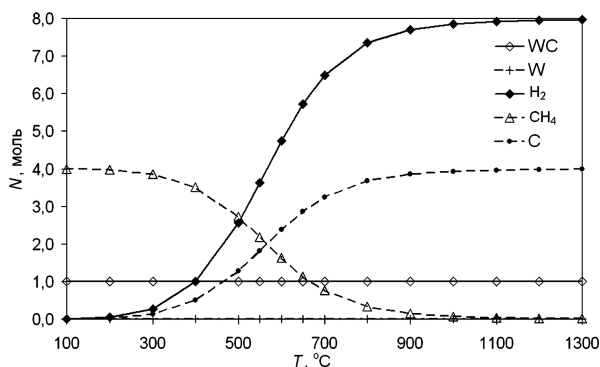


Рис. 4. Зависимость содержания компонентов реакции при исходном содержании WC 1 моль и CH<sub>4</sub> 4 моля при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 2 на рис.2).

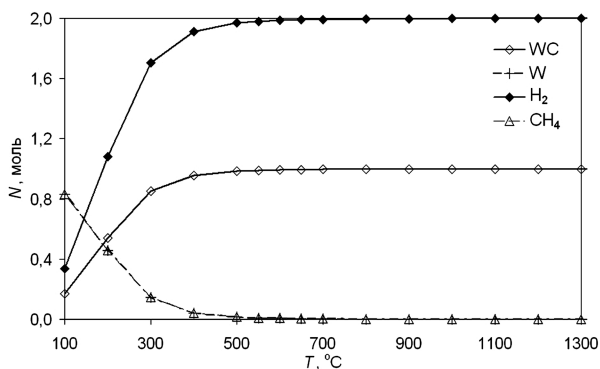


Рис. 5. Зависимость содержания компонентов реакции при исходном содержании WC 1 моль и H<sub>2</sub> 2 моля при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 3 на рис.2).

Поскольку разрез WC–CH<sub>4</sub> не пересекается ни одним другим разрезом, то в случае, когда он является квазибинарным, в продуктах взаимодействия WC и CH<sub>4</sub> должны присутствовать только исходные вещества (WC и CH<sub>4</sub>) при всех составах смеси этих компонентов. Проверочный расчет для разреза WC–CH<sub>4</sub> сделан для смеси, содержащей 1 моль WC и 1 моль CH<sub>4</sub> (рис.3, табл.2).

Из рис.3 и табл.2 следует, что количество молей WC в смеси действительно не изменяется

во всем исследованном интервале температур, а CH<sub>4</sub> при повышении температуры от 100 до 1300 °С постепенно распадается на водород и углерод. Содержание других углеводородов составляет чрезвычайно малые количества (от 2,11·10<sup>-10</sup> до 7,93·10<sup>-5</sup> моль). В связи с этим можно достаточно уверенно считать, что в продуктах нагрева смеси WC и CH<sub>4</sub> соотношение H<sub>2</sub> и C соответствует CH<sub>4</sub>. В результате можно принять, что, в соответствии с терминологией [3], разрез WC–CH<sub>4</sub> является квазибинарным разрезом особого вида, когда один из компонентов разлагается на составляющие, но соотношение их содержаний соответствует формуле исходного соединения. Этот вывод в точности соответствует и другому исходному соотношению WC и CH<sub>4</sub>: 1 моль WC и 4 моля CH<sub>4</sub> (рис.4, табл.3). В связи с этим можно уверенно утверждать, что разрез WC–CH<sub>4</sub> действительно является квазибинарным разрезом особого вида. Однако использовать этот разрез для получения WC без примесей W, W<sub>2</sub>C и C нельзя, так как с позиций термодинамики при 100 °С и выше метан должен частично разлагаться с выделением C.

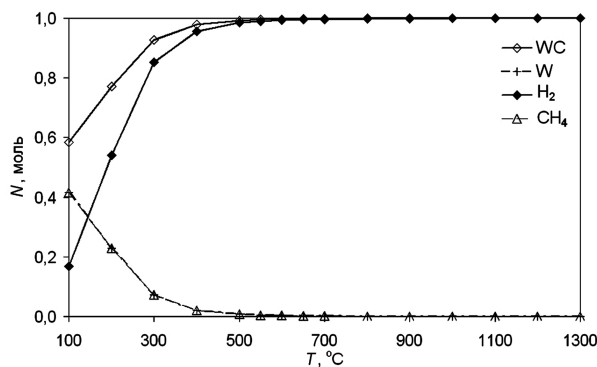


Рис. 6. Зависимость содержания компонентов реакции при исходном содержании WC и H<sub>2</sub> по 1 моль при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 4 на рис.2).

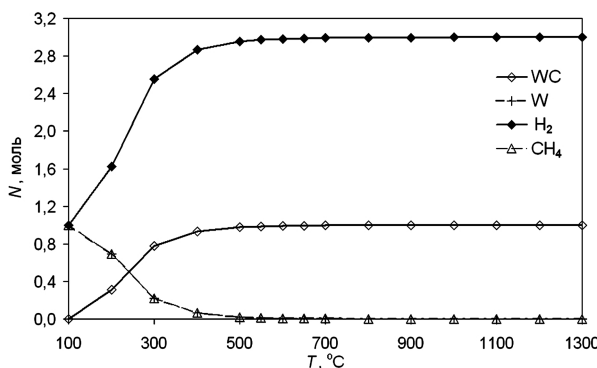


Рис.7. Зависимость содержания компонентов реакции при исходном содержании WC 1 моль и H<sub>2</sub> 3 моля при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 5 на рис.2).

**Таблица 2. Зависимость содержания (в молях) продуктов реакции 1 моля WC с 1 молем  $\text{CH}_4$  при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 1 на рис. 2)**

T, °C	WC	W <sub>2</sub> C	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H
1320	1,0	0,0	0,0	1,9934	0,00322	0,99665	1,00E-04	5,88E-05	6,21E-06	7,06E-10	2,80E-08	2,40E-10	3,97E-06	3,74E-09	2,55E-09
1300	1,0	0,0	0,0	1,9929	0,00351	0,99637	8,08E-05	4,73E-05	6,00E-06	6,51E-10	3,13E-08	1,62E-09	3,49E-06	2,88E-09	0,0
1200	1,0	0,0	0,0	1,9886	0,00566	0,99429	2,51E-05	1,50E-05	4,98E-06	4,19E-10	5,66E-08	0,0	6,93E-10	1,73E-06	0,0
1100	1,0	0,0	0,0	1,9805	0,00975	0,99023	6,59E-06	4,00E-06	4,00E-06	2,52E-10	1,10E-07	0,0	7,71E-07	0,0	0,0
1000	1,0	0,0	0,0	1,9637	0,01813	0,98186	1,40E-06	8,61E-07	3,09E-06	0,0	2,31E-07	0,0	3,00E-07	0,0	0,0
900	1,0	0,0	0,0	1,9264	0,03682	0,96318	2,29E-07	1,41E-07	2,23E-06	0,0	5,35E-07	0,0	9,81E-08	0,0	0,0
800	1,0	0,0	0,0	1,8367	0,08163	0,91837	2,62E-08	1,59E-08	1,46E-06	0,0	1,36E-06	0,0	2,50E-08	0,0	0,0
700	1,0	0,0	0,0	1,6202	0,18989	0,81010	1,85E-09	1,07E-09	7,70E-07	0,0	3,55E-06	0,0	4,39E-09	0,0	0,0
650	1,0	0,0	0,0	1,4315	0,28426	0,71573	3,83E-10	2,11E-10	4,93E-07	0,0	5,51E-06	0,0	1,49E-09	0,0	0,0
600	1,0	0,0	0,0	1,1858	0,40709	0,59290	0,0	0,0	2,72E-07	0,0	7,93E-06	0,0	4,14E-10	0,0	0,0
550	1,0	0,0	0,0	0,9081	0,54595	0,45403	0,0	0,0	1,23E-07	0,0	1,02E-05	0,0	0,0	0,0	0,0
500	1,0	0,0	0,0	0,6396	0,68017	0,31980	0,0	0,0	4,63E-08	0,0	1,14E-05	0,0	0,0	0,0	0,0
400	1,0	0,0	0,0	0,2485	0,87576	0,12422	0,0	0,0	3,13E-09	0,0	9,45E-06	0,0	0,0	0,0	0,0
300	1,0	0,0	0,0	0,0678	0,96608	0,03391	0,0	0,0	0,0	0,0	4,84E-06	0,0	0,0	0,0	0,0
200	1,0	0,0	0,0	0,0112	0,99441	0,00559	0,0	0,0	0,0	0,0	1,53E-06	0,0	0,0	0,0	0,0
100	1,0	0,0	0,0	0,0008	0,99961	0,00039	0,0	0,0	0,0	0,0	2,40E-07	0,0	0,0	0,0	0,0

**Таблица 3. Зависимость содержания (в молях) продуктов реакции 1 моля WC с 4 молями  $\text{CH}_4$  при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 2 на рис. 2)**

T, °C	WC	W <sub>2</sub> C	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H
1320	1,0	0,0	0,0	7,974	0,013	3,987	4,01E-04	2,4E-04	2,5E-05	2,8E-09	1,12E-07	9,61E-10	1,59E-05	1,50E-08	1,0E-08
1300	1,0	0,0	0,0	7,972	0,0141	3,9855	3,23E-04	1,9E-04	2,4E-05	2,6E-09	1,25E-07	0,0	1,40E-05	1,15E-08	6,5E-09
1200	1,0	0,0	0,0	7,955	0,0227	3,9772	1,00E-04	6,0E-05	2,0E-05	1,7E-09	2,26E-07	0,0	6,92E-06	2,77E-09	0,0
1100	1,0	0,0	0,0	7,922	0,0390	3,9609	2,63E-05	1,6E-05	1,6E-05	1,0E-09	4,39E-07	0,0	3,09E-06	0,0	0,0
1000	1,0	0,0	0,0	7,855	0,0725	3,9274	5,61E-06	3,4E-06	1,2E-05	0,0	9,25E-07	0,0	1,20E-06	0,0	0,0
900	1,0	0,0	0,0	7,705	0,1473	3,8527	9,14E-07	5,6E-07	8,9E-06	0,0	2,14E-06	0,0	3,92E-07	0,0	0,0
800	1,0	0,0	0,0	7,347	0,3265	3,6735	1,05E-07	6,4E-08	5,8E-06	0,0	5,43E-06	0,0	1,00E-07	0,0	0,0
700	1,0	0,0	0,0	6,481	0,7596	3,2404	7,39E-09	4,3E-09	3,1E-06	0,0	1,42E-05	0,0	1,76E-08	0,0	0,0
650	1,0	0,0	0,0	5,726	1,1370	2,8629	1,53E-09	8,4E-10	2,0E-06	0,0	2,21E-05	0,0	5,94E-09	0,0	0,0
600	1,0	0,0	0,0	4,743	1,6283	2,3716	0,0	0,0	1,1E-06	0,0	3,17E-05	0,0	1,66E-09	0,0	0,0
550	1,0	0,0	0,0	3,632	2,1828	1,8161	0,0	0,0	5,0E-07	0,0	4,07E-05	0,0	0,0	0,0	0,0
500	1,0	0,0	0,0	2,559	2,7207	1,2792	0,0	0,0	1,9E-07	0,0	4,55E-05	0,0	0,0	0,0	0,0
400	1,0	0,0	0,0	0,994	3,5030	0,4969	0,0	0,0	1,3E-08	0,0	3,78E-05	0,0	0,0	0,0	0,0
300	1,0	0,0	0,0	0,271	3,8643	0,1356	0,0	0,0	0,0	0,0	1,94E-05	0,0	0,0	0,0	0,0
200	1,0	0,0	0,0	0,045	3,9776	0,0224	0,0	0,0	0,0	0,0	6,10E-06	0,0	0,0	0,0	0,0
100	1,0	0,0	0,0	0,003	3,9985	0,0015	0,0	0,0	0,0	0,0	9,61E-07	0,0	0,0	0,0	0,0

Таблица 4. Зависимость содержания ( в молях) состава продуктов реакции 1 моля WC с 2 молями H<sub>2</sub> при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 3 на рис. 2)

T, °C	WC	W <sub>2</sub> C	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H
1320	0,9998	0,0	0,000248	1,9995	0,000247	0,0	1,01E-04	3,4E-07	3,6E-08	0,0	0,0	0,0	3,0E-07	0,0	0,0
1300	0,9997	0,0	0,000261	1,9994	0,000260	0,0	8,10E-05	2,6E-07	3,3E-08	0,0	0,0	0,0	2,6E-07	0,0	0,0
1200	0,9997	0,0	0,000345	1,9993	0,000345	0,0	2,52E-05	5,5E-08	1,8E-08	0,0	2,1E-10	0,0	1,1E-07	0,0	0,0
1100	0,9995	0,0	0,000476	1,9990	0,000476	0,0	6,63E-06	9,4E-09	9,4E-09	0,0	2,6E-10	0,0	3,8E-08	0,0	0,0
1000	0,9993	0,0	0,000690	1,9986	0,000690	0,0	1,42E-06	1,2E-09	4,3E-09	0,0	3,3E-10	0,0	1,1E-08	0,0	0,0
900	0,9989	0,0	0,001060	1,9979	0,001060	0,0	2,35E-07	0,0	1,8E-09	0,0	4,3E-10	0,0	2,8E-09	0,0	0,0
800	0,9983	0,0	0,001753	1,9965	0,001753	0,0	2,79E-08	0,0	5,9E-10	0,0	8,8E-10	0,0	5,3E-10	0,0	0,0
700	0,9968	0,0	0,003177	1,9936	0,003177	0,0	2,15E-09	0,0	0,0	0,0	8,1E-10	0,0	0,0	0,0	0,0
650	0,9955	0,0	0,004460	1,9911	0,004460	0,0	4,87E-10	0,0	0,0	0,0	9,8E-10	0,0	0,0	0,0	0,0
600	0,9935	0,0	0,006471	1,9871	0,006471	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
550	0,9903	0,0	0,009745	1,9805	0,009745	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
500	0,9847	0,0	0,015303	1,9694	0,015303	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,9E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
400	0,9565	0,0	0,043528	1,9129	0,043528	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,0E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,8525	0,0	0,147480	1,7050	0,147480	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
200	0,5409	0,0	0,459140	1,0817	0,459140	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,4E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,1692	0,0	0,830760	0,3385	0,830760	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	3,8E-10	0,0	0,0	0,0	0,0

Таблица 5. Зависимость содержания ( в молях) продуктов реакции 1 моля WC с 1 молем H<sub>2</sub> при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 4 на рис 2)

T, °C	WC	W	W <sub>2</sub> C	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	H	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>3</sub>
1320	0,9999	0,000124	0,0	0,0	0,99973	0,00012	0,0	5,03E-05	1,72E-07	1,82E-08	0,0E+00	1,52E-07
1300	0,9999	0,000130	0,0	0,0	0,99972	0,00013	0,0	0,000040	1,29E-07	1,63E-08	0,0E+00	1,29E-07
1200	0,9998	0,000173	0,0	0,0	0,99965	0,00017	0,0	0,000013	2,75E-08	9,15E-09	1,04E-10	5,26E-08
1100	0,9998	0,000238	0,0	0,0	0,99952	0,00024	0,0	0,0	4,68E-09	4,71E-09	1,30E-10	1,88E-08
1000	0,9997	0,000345	0,0	0,0	0,99931	0,00034	0,0	0,0	6,01E-10	2,17E-09	1,64E-10	5,69E-09
900	0,9995	0,000530	0,0	0,0	0,99894	0,00053	0,0	0,0	0,0	8,77E-10	2,14E-10	1,40E-09
800	0,9991	0,000876	0,0	0,0	0,99825	0,00088	0,0	0,0	0,0	2,96E-10	2,88E-10	2,63E-10
700	0,9984	0,001589	0,0	0,0	0,99682	0,00159	0,0	0,0	0,0	0,0	4,04E-10	0,0
650	0,9978	0,002230	0,0	0,0	0,99554	0,00223	0,0	0,0	0,0	0,0	4,88E-10	0,0
600	0,9968	0,003236	0,0	0,0	0,99353	0,00324	0,0	0,0	0,0	0,0	5,98E-10	0,0
550	0,9951	0,004872	0,0	0,0	0,99026	0,00487	0,0	0,0	0,0	0,0	7,42E-10	0,0
500	0,9924	0,007651	0,0	0,0	0,98470	0,00765	0,0	0,0	0,0	0,0	9,35E-10	0,0
400	0,9782	0,021764	0,0	0,0	0,95647	0,02176	0,0	0,0	0,0	0,0	1,52E-09	0,0
300	0,9263	0,073741	0,0	0,0	0,85252	0,07374	0,0	0,0	0,0	0,0	2,24E-09	0,0
200	0,7704	0,229570	0,0	0,0	0,54086	0,22957	0,0	0,0	0,0	0,0	1,68E-09	0,0
100	0,58462	0,415380	0,0	0,0	0,16924	0,41538	0,0	0,0	0,0	0,0	1,89E-10	0,0

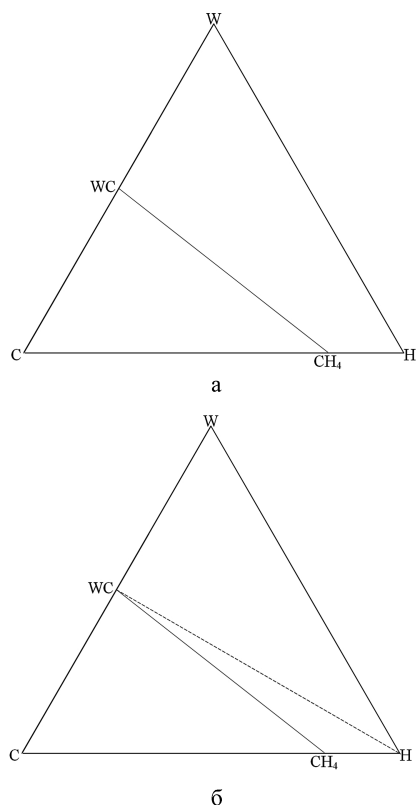


Рис.8. Концентрационные треугольники системы С–W–Н с квазибинарными разрезами: а – в диапазоне температур 100–700 °С существует только квазибинарный разрез особого вида WC–CH<sub>4</sub>; б – в диапазоне температур от 700 до 1320 °С существуют квазибинарный разрез особого вида WC–CH<sub>4</sub> и частично квазибинарный разрез WC–Н.

Результаты расчетов для разреза WC–Н приведены на рис.5–7 и в табл.4–6.

Из рис.5 и табл.4 видно, что в точке пересечения разрезов WC–Н и W–CH<sub>4</sub> при взаимодействии 1 моля WC с 2 молями H<sub>2</sub> (точка 3 на рис.2) при температурах 700 °С и выше в продуктах реакции находятся только исходные вещества: WC и 2 H<sub>2</sub>. Количество W, CH<sub>4</sub> и других соединений не превышает  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моля. Содержание С равно нулю. Вплоть до 1320 °С W<sub>2</sub>C отсутствует. В связи с этим можно утверждать, что частично квазибинарным (от 700 до 1320 °С) является разрез WC–Н, а не W–CH<sub>4</sub>. При температурах ниже 700 °С в продуктах реакции, кроме WC и H<sub>2</sub>, присутствует заметное количество W и CH<sub>4</sub>, что свойственно разрезу W–CH<sub>4</sub>, а не разрезу WC–Н. Исходя из этого, можно утверждать, что в интервале температур 100–700 °С разрез WC–Н является неквазибинарным.

Из рис.6–7 и табл.5–6 видно, что в точках 4 и 5 (см. рис.2) разреза WC–Н при температурах 700 °С и выше в продуктах реакции, как

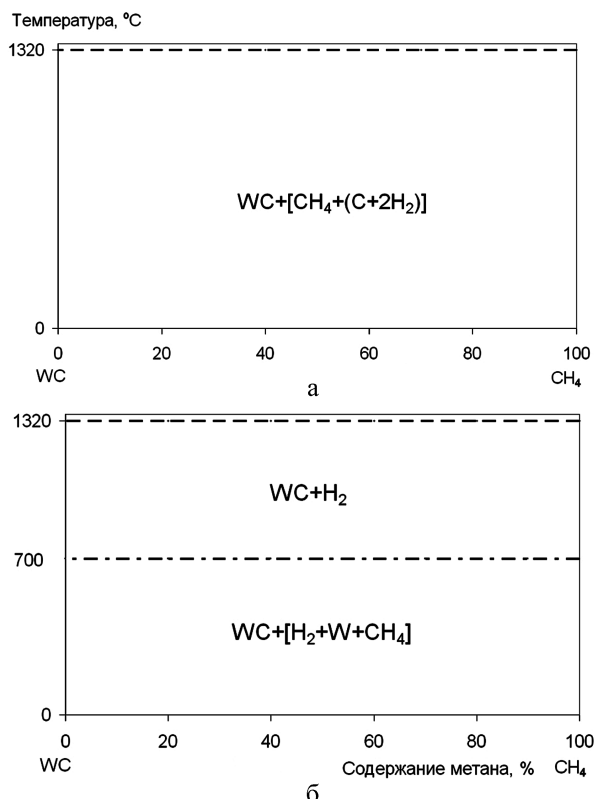


Рис.9. Квазибинарные политермические разрезы системы С–W–Н: а – квазибинарный разрез особого вида, когда один из компонентов (CH<sub>4</sub>) частично разлагается на его составляющие (С и H<sub>2</sub>), но соотношение этих составляющих соответствует формуле разлагающегося соединения (CH<sub>4</sub>), то есть компоненты, не соответствующие этому разрезу, в продуктах реакции не появляются; б – частично квазибинарный разрез WC–Н в интервале температур 700–1320 °С, так как в указанном интервале температур в среде присутствуют только WC и H<sub>2</sub>.

и в точке 3 (см. рис.2), находятся практически только 2 вещества: WC и H<sub>2</sub>. Количество W и CH<sub>4</sub> чрезвычайно низкое ( $< 2 \cdot 10^{-3}$  моля). Это подтверждает, что разрез WC–Н, в соответствии с принятой терминологией [7], при температурах 700–1320 °С является действительно частично квазибинарным. При температурах меньше 700 °С в точках 4 и 5 в продуктах реакции также присутствуют не только исходные вещества WC и H<sub>2</sub>, но и W и CH<sub>4</sub>. Поэтому можно уверенно утверждать, что в интервале температур 100–700 °С разрез WC–Н является неквазибинарным.

Исходя из полученных данных о равновесных составах продуктов реакций взаимодействия WC с H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> на разрезах WC–Н и WC–CH<sub>4</sub> соответственно, можно сделать вывод, что в системе С–W–Н существуют два разреза: квазибинарный разрез особого вида WC–CH<sub>4</sub> и частично квазибинарный разрез

**Таблица 6. Зависимость содержания (в молях) продуктов реакции 1 моля WC с 3 молями H<sub>2</sub> при давлении 0,1 МПа от температуры (точка 5 на рис. 2)**

T, °C	WC	W <sub>2</sub> C	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H	C	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H
1320	0,9996	0,0	0,00037	2,99920	3,70E-04	1,51E-04	0,0	5,2E-07	5,5E-08	0,0	0,0	0,0	4,6E-07	0,0	0,0
1300	0,9996	0,0	0,00039	2,9992	3,90E-04	1,21E-04	0,0	3,9E-07	4,9E-08	0,0	0,0	0,0	3,9E-07	0,0	0,0
1200	0,9995	0,0	0,00052	2,9989	5,17E-04	3,78E-05	0,0	8,3E-08	2,7E-08	0,0	3,1E-10	0,0	1,6E-07	0,0	0,0
1100	0,9993	0,0	0,00071	2,9986	7,14E-04	9,95E-06	0,0	1,4E-08	1,4E-08	0,0	3,9E-10	0,0	5,6E-08	0,0	0,0
1000	0,9990	0,0	0,00103	2,9979	1,03E-03	2,13E-06	0,0	1,8E-09	6,5E-09	0,0	4,9E-10	0,0	1,7E-08	0,0	0,0
900	0,9984	0,0	0,00159	2,9968	1,59E-03	3,52E-07	0,0	0,0	2,6E-09	0,0	6,4E-10	0,0	4,2E-09	0,0	0,0
800	0,9974	0,0	0,00263	2,9947	2,63E-03	4,19E-08	0,0	0,0	8,9E-10	0,0	8,6E-10	0,0	7,9E-10	0,0	0,0
700	0,9952	0,0	0,00477	2,9905	4,77E-03	3,23E-09	0,0	0,0	0,0	0,0	1,2E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
650	0,9933	0,0	0,00669	2,9866	6,69E-03	7,30E-10	0,0	0,0	0,0	0,0	1,5E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
600	0,9903	0,0	0,00971	2,9806	9,71E-03	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
550	0,9854	0,0	0,01462	2,9708	1,46E-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,2E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
500	0,9771	0,0	0,02295	2,9541	2,30E-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	2,8E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
400	0,9347	0,0	0,06529	2,8694	6,53E-02	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	4,5E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
300	0,7788	0,0	0,22122	2,5576	2,21E-01	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	6,7E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
200	0,3113	0,0	0,68871	1,6226	6,89E-01	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,0E-09	0,0	0,0	0,0	0,0
100	0,0	0,0	1,0	1,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

**Таблица 7. Зависимость содержания (в молях) продуктов реакции 1 моля WC с 2 молями H<sub>2</sub> при давлении 0,1 МПа и температурах 200 и 1200 °C (точки 6–16 на рис.2)**

№* Добавка CH <sub>4</sub> , молей	200 °C										1200 °C									
	WC	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	WC	W	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	
3	0	0,5409	0,4591	1,0817	0,4591	0,0	3,36E-09	0,9997	0,000345	1,9993	0,00034	0,0	2,5E-05	1,1E-07	5,5E-08	1,8E-08	2,1E-10	0,0E+00	0,0E+00	0,0E+00
6	0,015	0,5490	0,4510	1,0979	0,4660	0,0	3,41E-09	1,0	0,0	2,0185	0,00575	0,0092	2,5E-05	1,8E-06	1,5E-05	5,1E-06	5,7E-08	7,0E-10	4,3E-10	4,3E-10
7	0,050	0,5679	0,4321	1,1358	0,4821	0,0	3,53E-09	1,0	0,0	2,0881	0,00595	0,0440	2,6E-05	1,8E-06	1,6E-05	5,2E-06	5,9E-08	7,3E-10	4,4E-10	4,4E-10
8	0,100	0,5949	0,4051	1,1899	0,5051	0,0	3,70E-09	1,0	0,0	2,1875	0,00623	0,0937	2,8E-05	1,9E-06	1,7E-05	5,5E-06	6,2E-08	7,6E-10	4,6E-10	4,6E-10
9	0,200	0,6490	0,3510	1,2981	0,5510	0,0	4,04E-09	1,0	0,0	2,3864	0,00680	0,1932	3,0E-05	2,1E-06	1,8E-05	6,0E-06	6,8E-08	8,3E-10	5,0E-10	5,0E-10
10	0,300	0,7031	0,2969	1,4062	0,5969	0,0	4,37E-09	1,0	0,0	2,5852	0,00736	0,2926	3,3E-05	2,2E-06	2,0E-05	6,5E-06	7,4E-08	9,0E-10	5,5E-10	5,5E-10
11	0,800	0,9735	0,0265	1,9471	0,8265	0,0	6,05E-09	1,0	0,0	3,5795	0,01020	0,7897	4,5E-05	3,1E-06	2,7E-05	9,0E-06	1,0E-07	1,2E-09	7,5E-10	7,5E-10
12	0,840	0,9952	0,0048	1,9904	0,8448	0,0	6,19E-09	1,0	0,0	3,6591	0,01042	0,8295	4,6E-05	3,2E-06	2,8E-05	9,2E-06	1,0E-07	1,3E-09	7,7E-10	7,7E-10
13	0,850	1,0	0,0	2,0	0,8500	0,0	6,23E-09	1,0	0,0	3,6790	0,01048	0,8394	4,6E-05	3,2E-06	2,8E-05	9,2E-06	1,0E-07	1,3E-09	7,8E-10	7,8E-10
14	0,900	1,0	0,0	2,0	0,8500	0,0	6,23E-09	1,0	0,0	3,7784	0,01076	0,8892	4,8E-05	3,3E-06	2,9E-05	9,5E-06	1,1E-07	1,3E-09	8,0E-10	8,0E-10
15	1,000	1,0	0,0	2,0	1,0	0,0	8,63E-09	1,0	0,0	3,9773	0,01133	0,9886	5,0E-05	3,5E-06	3,0E-05	1,0E-05	1,1E-07	1,4E-09	8,4E-10	8,4E-10
16	2,000	1,0	0,0	2,0	2,0	0,0	0,00E+00	1,0	0,0	5,9659	0,01699	1,9829	7,5E-05	5,2E-06	4,5E-05	1,5E-05	1,7E-07	2,1E-09	1,3E-09	1,3E-09

Примечание. №\* — номер точки на рис.2.



**Таблица 8. Зависимость величины добавки метана к смеси WC+2H<sub>2</sub> от температуры, при которой в системе C–W–H получается WC, не содержащий примеси вольфрама и свободного углерода**

T, °C	Состав исходной смеси, моль			Продукты реакции, моль					
	CH <sub>4</sub>	WC	H <sub>2</sub>	W	WC	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
100	5,00	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	5,00	0,0	2,32E-09
150	<b>2,00</b>	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	2,00	0,0	4,62E-09
200	0,85	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,85	0,0	6,23E-09
300	0,18	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,18	0,0	5,70E-09
400	0,05	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,05	0,0	3,83E-09
500	0,016	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,016	0,0	2,01E-09
600	0,007	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,007	0,0	0,0
700	0,003	1,0	2,0	0,0	1,0	2,0	0,0032	0,0	0,0

WC–H. При этом разрез WC–CH<sub>4</sub> действительный при температурах 100–1320 °C, а разрез WC–H – при температурах 700–1320 °C. В связи с этим на концентрационном треугольнике системы C–W–H при температурах 100–700 °C необходимо указывать лишь один квазибинарный разрез особого вида WC–CH<sub>4</sub> (рис.8, а), а при температурах 700–1320 °C – два разреза: квазибинарный разрез особого вида WC–CH<sub>4</sub> и частично квазибинарный разрез WC–H (рис.8, б). Сами эти политермические разрезы приведены на рис.9.

Анализ полученных результатов по системе C–W–H указывает на то, что с термодинамической точки зрения получить WC, не содержащий вольфрама или углерода, при нагревании и охлаждении смесей WC и H<sub>2</sub> или WC и CH<sub>4</sub> невозможно, так как при охлаждении смеси WC и H<sub>2</sub> при температурах ниже 700 °C в продуктах реакции из-за обезуглероживания WC водородом будет присутствовать вольфрам, а при нагреве смеси WC и CH<sub>4</sub> в продуктах реакции будет присутствовать свободный углерод, который при охлаждении ниже 1000 °C из-за кинетического торможения удалить будет невозможно.

В связи с этим для получения WC, не содержащего свободного W, необходимо использовать систему WC–H, применяя только неравновесные процессы. Например, смесь WC и H<sub>2</sub> с температуры 1000 °C охлаждать с большой скоростью, чтобы предотвратить обезуглероживание WC водородом. В качестве альтернативных методов можно при температурах больше 700 °C после завершения реакции образования WC водород заменить абсолютно чистым, не содержащим примесей кислорода и паров воды, инертным газом или откачать водород вакуумным насосом. При нагреве исходного WC в H<sub>2</sub> от температуры 100 °C для исключения его

обезуглероживания водородом нагрев до температуры 700 °C необходимо вести с большой скоростью.

Получить WC, не содержащего свободного вольфрама, можно также в среде CH<sub>4</sub> (разрез WC–CH<sub>4</sub>), однако при этом в WC будет содержаться большое количество свободного углерода. В связи с этим представляло интерес исследовать влияние на состав продуктов реакции небольших добавок к смеси WC с водородом метана. Для исследования была выбрана смесь, относящаяся к точке 3 на рис.2, то есть WC + 2H<sub>2</sub>. К этой смеси добавляли от 0,015 до 2,0 молей CH<sub>4</sub> (точки 6–16 на рис.2). Расчеты проводили для двух температур: 200 и 1200 °C, при которых в смеси WC + 2 H<sub>2</sub> присутствует или отсутствует свободный вольфрам соответственно. Результаты расчетов приведены на рис.10 и в табл.7.

Из табл.7 следует, что при температуре 200 °C с повышением содержания CH<sub>4</sub>, вплоть до 2,0 молей, свободный углерод в системе не появляется, а содержание свободного вольфрама постепенно уменьшается от 0,4591 до 0,0048 моля. При содержании метана 0,85 моля и

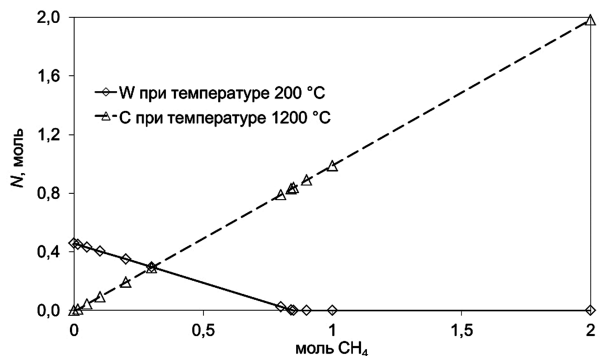


Рис.10. Зависимость содержания в смеси WC + 2 H<sub>2</sub> свободного вольфрама (при 200 °C) или свободного углерода (при 1200 °C) от количества добавленного метана.

больше свободный вольфрам в системе отсутствует полностью. Полученные результаты свидетельствуют о том, что, добавляя к системе WC–H метан, при температурах ниже 700 °C с термодинамической точки зрения можно получить WC, не содержащий ни свободного вольфрама, ни свободного углерода. Необходимо только точно установить оптимальную температуру этой стадии нагрева, чтобы науглероживание свободного вольфрама до WC осуществлялось за технологически приемлемое время.

При температуре выше 700 °C, например, при 1200 °C, когда в системе WC–H присутствуют только WC и H<sub>2</sub>, малейшая (0,015 моля) добавка CH<sub>4</sub> приводит к появлению в WC 0,0092 моля свободного углерода, что составляет 0,0564 % (мас.) или 0,02 % (об.). При дальнейшем добавлении метана содержание свободного углерода резко возрастает (см. рис.10, табл.7). В связи с этим добавлять метан к системе WC + 2 H<sub>2</sub> при температурах выше 700 °C нецелесообразно.

Из совокупности полученных данных следует, что в водороде получить WC, не содержащий W и C, можно лишь заменяя при температурах меньше 700 °C водород на смесь H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>, в которой содержание CH<sub>4</sub> должно приводить к отсутствию в продуктах реакции свободных вольфрама и углерода. В табл.8 приведена зависимость от температуры содержания CH<sub>4</sub> в смеси WC + 2 H<sub>2</sub>, при котором в продуктах не появляются W и C.

### Выводы

В тройной системе C–W–H при температурах 100–1320 °C из двойных соединений присутствуют только WC и CH<sub>4</sub>.

Разрез WC–CH<sub>4</sub> является квазибинарным разрезом особого вида, когда один из компонентов разлагается на составляющие, но соотношение их содержаний соответствует формуле исходного соединения (CH<sub>4</sub>).

Разрез WC–H в интервале температур 700–1320 °C является частично квазибинарным, а в интервале температур 100–700 °C – неквазибинарным, из-за обезуглероживания WC водородом до W с образованием метана.

Для получения WC без примесей W, W<sub>2</sub>C и C необходимо использовать систему WC–H.

При этом необходимо после получения WC при температурах 1000–1300 °C охлаждение его вести с большой скоростью, исключая обезуглероживание WC водородом, или заменять водород в печи инертным газом при температурах выше 700 °C, или при температурах выше 700 °C откачать газовую среду вакуумным насосом и дальнейшее охлаждение WC вести в вакууме.

При нагреве готового WC, не содержащего примесей W, W<sub>2</sub>C и C, в водороде для исключения его обезуглероживания нагрев необходимо вести с большой скоростью до температуры не ниже 700 °C. При более высоких температурах скорость нагрева или охлаждения не влияет на взаимодействие WC с H<sub>2</sub>. Для определения конкретных значений скоростей нагрева и охлаждения необходимо провести специальные исследования по кинетике взаимодействия WC с H<sub>2</sub> в интервале температур 100–700 °C.

Перспективным для получения WC без примесей W и C может быть также процесс, когда при температурах меньше 1000 °C к смеси WC + H<sub>2</sub> будет добавляться небольшое количество CH<sub>4</sub>. С учетом кинетического торможения конкретное количество добавляемого метана, температура и выдержка при ней могут быть установлены лишь экспериментально.

### Список литературы

1. Третьяков В.И. Металлокерамические твердые сплавы. – М. : Металлургиздат, 1962. – 592 с.
2. Bale C.W. and Belisle E., Fact-Web suite of interactive programs. – Режим доступа: <http://www.factsage.com>
3. Бондаренко В.П., Матвейчук А.А. Компьютерное моделирование химических равновесий в тройной системе углерод – водород – кислород // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2015. – № 5-6. – С. 43–54.
4. Фастовский В.Г. Метан. – М. : Гостоптехиздат, 1947. – 156 с.
5. Микеева В.И. Гидриды переходных металлов. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 212 с.
6. Самсонов Г.В., Тугоплавкие соединения. – М. : Металлургиздат, 1963. – 398 с.
7. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – М. : Металлургия, 1978. – 296 с.

Поступила в редакцию 31.05.16

**Бондаренко В.П.**, чл.-кор. НАН України, докт. техн. наук, проф.,  
**Матвійчук О.О.**

**Інститут надтвердих матеріалів НАН України, Київ**

вул. Автозаводська, 2, 04074 Київ, Україна, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua,  
matviichuk@ism.kiev.ua

## Комп'ютерне моделювання хімічних рівноваг у потрійній системі С–W–Н

На основі детального дослідження хімічних рівноваг у системі С–W–Н з допомогою програми FactSage проведено термодинамічну оцінку умов отримання WC без домішок W, W<sub>2</sub>C та C. Розрахунки рівноважних станів показали, що для виключення у WC домішок W<sub>2</sub>C синтез WC необхідно вести при температурах нижче 1320 °C. При цьому достатньо не допускати появи у WC тільки домішок W та C. Виходячи з цього, на концентраційному трикутнику системи С–W–Н було проведено передбачувані квазібінарні розрізи: WC–CH<sub>4</sub>, WC–H та W–CH<sub>4</sub>, для яких були зроблено розрахунки хімічних рівноваг різних складів у залежності від температури. Це дозволило встановити, що у системі С–W–Н існують два розрізи: квазібінарний розріз особливого виду WC–CH<sub>4</sub> та частково квазібінарний розріз WC–H. При цьому розріз WC–CH<sub>4</sub> дійсний при температурах 100–1320 °C, а розріз WC–H – при температурах 700–1320 °C. Аналіз отриманих результатів вказує на те, що з термодинамічної точки зору отримати WC, що не містить вольфрама або вуглецю, при нагріванні та охолодженні сумішей WC та H<sub>2</sub> або WC та CH<sub>4</sub> неможливо, тому що при охолодженні суміші WC та H<sub>2</sub> при температурах нижче 700 °C у продуктах реакції через зневуглюцювання WC воднем буде присутнім вольфрам, а при нагріві суміші WC та CH<sub>4</sub> у продуктах реакції буде присутнім вільний вуглець, який при охолодженні нижче 1000 °C через кінетичне гальмування видалити буде неможливо. На основі виконаних розрахунків рівноважних станів у системі С–W–Н запропоновано ряд можливих варіантів нерівноважних процесів, що здатні забезпечити отримання WC без домішок W або C. *Бібл. 7, рис. 10, табл. 8.*

**Ключові слова:** потрійна система вуглець – вольфрам – водень, рівноважний стан, квазібінарний розріз, вільний вуглець, газова фаза, триангуляція.

**Bondarenko V.P.**, Cor. Member of National Academy of Sciences of Ukraine,  
Doctor of Technical Sciences, Prof., **Matviichuk O.O.**

**Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**

2, Avtozavodska Str., 04074 Kiev, Ukraine, e-mail: bondarenko@ism.kiev.ua,  
matviichuk@ism.kiev.ua

## Computer Modeling of Chemical Equilibriums in C–W–H Ternary System

In the work based on detailed study of chemical equilibrium states in C–W–H system using the program FactSage thermodynamics estimation conditions WC synthesis without W, W<sub>2</sub>C and C impurities was carried out. Preliminary calculations of equilibrium states showed, to eliminate W<sub>2</sub>C impurities in the WC it is necessary to carry out WC synthesis at temperatures below 1320 °C. At these temperatures, from the thermodynamic point of view the C–W–H system has only carbide WC that simplifies the analysis of the system because for WC synthesis without W and C impurities at temperature range

100–1320 °C it is necessary to prevent the occurrence in the WC only these elements. For this presumed quasibinary sections WC–CH<sub>4</sub>, WC–H and W–CH<sub>4</sub> on the concentration triangle of C–W–H system were built, for which computation of equilibrium composition depending on the temperature were carried out. Calculations of chemical equilibrium of various compositions, which are on supposed quasibinary sections allowed to establish that there are two sections in the C–W–H system: quasibinary section of a special kind of WC–CH<sub>4</sub> and partly quasibinary section of WC–H. At that WC–CH<sub>4</sub> section is valid section at the temperatures 100–1320 °C, and WC–H section is valid at the temperatures 700–1320 °C. Analysis of the results indicates that from thermodynamic point of view to receive WC, containing no free tungsten or carbon, during heating and cooling of mixtures WC with CH<sub>4</sub> or WC with H<sub>2</sub> is impossible because during cooling of mixtures WC with H<sub>2</sub> at temperatures below 700 °C in the reaction products due to decarburization of WC by hydrogen free tungsten will be present and during heating WC with CH<sub>4</sub> free carbon will be present in the reaction products, which of cooling below 1000 °C will be impossible to remove due to kinetic braking. Based on carried out computations equilibrium states in C–W–H system a number of possible variants of nonequilibrium processes were proposed, that capable of obtaining WC without W and C impurities. *Bibl. 7, Fig. 10, Tab. 8.*

**Key words:** equilibrium state, ternary system of carbon – tungsten – hydrogen, quasibinary section, free carbon, gas phase, triangulation.

### References

1. Tretiakov V.I. Metallokeramicheskie tverdye splavy, Moscow : Metallurgizdat, 1962, 592 p. (Rus.)
2. Bale C.W. and Belisle E., Fact-Web suite of interactive programs. – [Online resource]. – Access mode: <http://www.factsage.com>
3. Bondarenko V.P., Matviichuk O.O. [Computer Modeling of Chemical Equilibriums in Ternary System Carbon – Hydrogen – Oxygen], *Energotekhnologii i resursosberezheniye [Energy Technologies and Resource Saving]*, 2015, (5–6), pp. 43–54. (Rus.)
4. Fastovsky V.G. [Methane], Moscow: Gostoptehizdat, 1947, 156 p. (Rus.)
5. Mikeeva V.I. Gidridy perekhodnykh metallov, Moscow : Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, 1960, 212 p. (Rus.)
6. Samsonov G.V. Tugoplavkiye soyedineniya, Moscow : Metallurgizdat, 1963, 398 p. (Rus.)
7. Zakharov A.M. [Diagrams of binary and ternary systems], Moscow: Metallurgiya, 1978, 296 p. (Rus.)

Received May 3, 2016