

## ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА ВОЛЬФРАМА (VI) ВОДОРОДОМ И МЕТАНОМ В УСЛОВИЯХ ЛИНЕЙНОГО НАГРЕВА

В. С. ВАРДАНЯН<sup>1</sup>, А. А. ЧАТИЛЯН<sup>1</sup>, Х. В. МАНУКЯН<sup>2</sup> и С. Л. ХАРАТЯН<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения  
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2

<sup>2</sup>Университет Нотр Дам, Индиана, 46556, США

E-mail: suren@ichph.sci.am

В работе представлены результаты экспериментального исследования кинетических закономерностей восстановления оксида вольфрама (VI) водородом и метаном в неизотермических условиях. Рентгенофазовым анализом установлено, что восстановление вольфрама протекает через образование промежуточных оксидных фаз ( $WO_2$ ,  $W_{18}O_{49}$ ,  $W_{17}O_{47}$  и др.), а конечным продуктом восстановления являются: а) металлический вольфрам при восстановлении водородом, и б) карбид вольфрама  $WC$  при восстановлении метаном. Показано, что зависимости степени превращения от времени в обоих случаях имеют S-образный вид как в изотермических, так и неизотермических условиях, что характерно для топохимических процессов, протекающих через стадии зародышеобразования и их дальнейшего роста. На основе данных, полученных при различных скоростях нагрева и давлений газообразного восстановителя, построены диаграммы тепловых режимов восстановления  $WO_3$ , согласно которым, в зависимости от скорости нагрева и давления газообразного восстановителя процесс может протекать как на стадии прогрева образца (неизотермические условия), так и при максимальной температуре (изотермические условия). Установлено также, что в области низких давлений газа-восстановителя и высоких скоростях нагрева имеет место преимущественная сублимация  $WO_3$ .

Рис. 10, библиографических ссылок 15.

Кинетику химических реакций часто исследуют в изотермических условиях. Это связано, прежде всего, с тем, что теория изотермических процессов хорошо развита как для простых, так и сложных реакций [1-3]. Однако решение ряда прикладных и научных задач изотермическими методами связано с принципиальными трудностями. Прежде всего, при изотермических экспериментах часто трудно оценить влияние ста-

дии прогрева образца до заданной температуры на закономерности взаимодействия. К тому же, при высоких температурах время реакции может стать сравнимым со временем прогрева реакционной смеси до температуры опыта. В таких случаях за некоторый промежуток времени процесс протекает в неопределенных температурных условиях, что может привести к значительной неточности при обработке результатов эксперимента. К тому же, если исследуемая реакция является достаточно экзотермической, то часто не удается избежать температурных перегревов.

В последние десятилетия наблюдается растущий интерес к неизотермическим методам изучения кинетики химических реакций [4-7]. В отличие от изотермического, неизотермический эксперимент легче проводить, поскольку в этом случае нет необходимости скачкообразно повышать температуру в начале процесса, а затем поддерживать ее постоянной с высокой точностью. Кроме того, как правило, неизотермические эксперименты более информативны, особенно для выяснения механизма многостадийных реакций. Последнее связано с тем обстоятельством, что вариацией скорости нагрева в неизотермическом эксперименте можно добиться как слияния, так и полного разделения стадий развития процесса [8-9].

В настоящей работе исследованы кинетические особенности восстановления  $WO_3$  водородом и метаном в неизотермических условиях.

### Методика эксперимента

Исследования кинетики восстановления оксида вольфрама (VI) водородом и метаном проводились электротермографическим методом на установке "HS SET-3" [10-12]. В качестве исходных образцов использовали вольфрамовые нити марки "ВА-1-А" (чистота 99.95%) диаметром 100 мкм и длиной 8.5 см. Последние предварительно были окислены на воздухе при  $T = 800^\circ C$  в течение 10 с. При этом прирост массы образца ( $\Delta m_0$ ) составил 0.23 мг (при массе образца ~15 мг). Электронно-микроскопическое исследование поперечного сечения (рис. 1а) и поверхности (рис. 1б) окисленной нити показало, что при этом вокруг металлической сердцевины формируется симметрично расположенный и достаточно пористый оксидный слой толщиной ~5-6 мкм, который, согласно результатам рентгенофазового анализа, представляет собой однофазный оксид состава  $WO_3$  (рис. 2а).

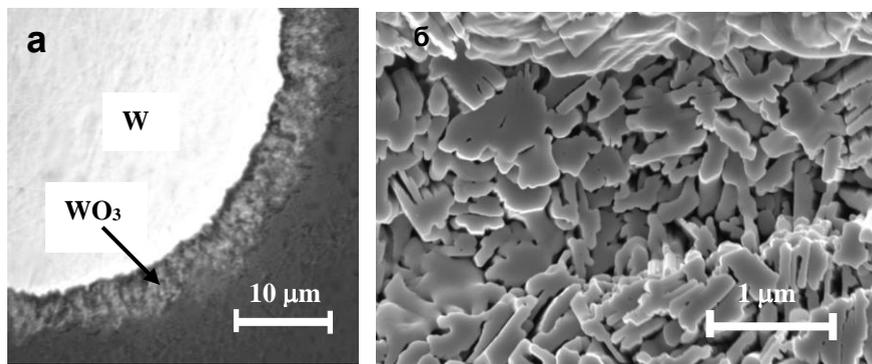


Рис. 1. Микрофотографии фрагментов: (а) поперечного сечения и (б) поверхности окисленной вольфрамовой нити

В экспериментах окисленные вольфрамовые нити нагревались прямым пропусканием электрического тока через образец в атмосфере водорода или метана при давлении от 5 до 300 *Torr* в температурном интервале 800-1000°C. Выбор нижнего предела температурного интервала обусловлен тем, что при  $T < 800^\circ\text{C}$  скорость процесса очень низкая. Верхняя граница по температуре и нижняя граница по давлению восстановителя определялись из условия, что скорость испарения  $\text{WO}_3$  незначительна по сравнению со скоростью восстановления. Это проверялось взвешиванием образцов до и после нагрева в инертной среде (аргон,  $P = 5\text{-}300 \text{ Torr}$ ). На основании этих данных в опытах образцы сначала скачкообразно нагревались до 800°C (за время 0.01-0.02 с), после чего нагрев продолжался по заданному линейному закону до температуры 1000°C, которая далее поддерживалась постоянной. Скорости нагрева образцов варьировались в широком диапазоне, а именно, от 0.5 до 1000 *K/c*. За кинетикой восстановления следили по уменьшению массы образцов путем периодического взвешивания с помощью аналитических весов марки "ВЛР-20г" (точность взвешивания составляла  $10^{-5}$  г при массе образцов  $\sim 15$  мг). Прерывание процесса восстановления осуществлялось на различных, заранее заданных этапах путем автоматического выключения электронагрева, за которым следовала быстрая закалка образцов со скоростью  $\sim 10^4$  *K/c*.

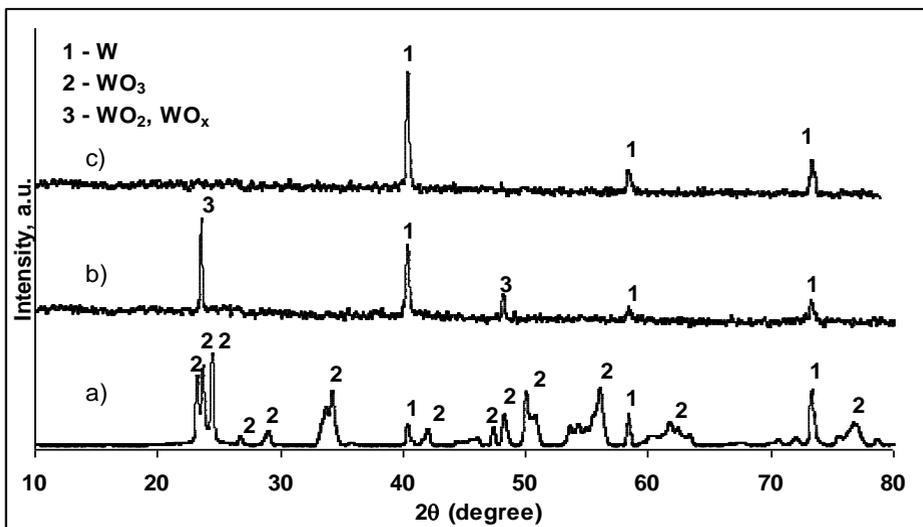


Рис. 2. Дифрактограммы образцов на различных этапах восстановления WO<sub>3</sub> водородом: P<sub>H<sub>2</sub></sub>=100 Torr, V<sub>h</sub>=10 K/c, T<sub>max</sub>=1000°C, а – исходной окисленный образец, б - t=12 с, T=920°C, α=0.6, с – t=30 с, T=T<sub>max</sub>=1000°C, α=1 (после завершения процесса восстановления).

Степень восстановления (α) оксида вольфрама (VI) определялась с помощью выражения:

$$\alpha = (m_1 - m_t) / (m_1 - m_0),$$

где m<sub>1</sub> – масса окисленной вольфрамовой нити, m<sub>t</sub> – масса вольфрамовой нити в момент t, m<sub>0</sub> – масса полностью восстановленной (или исходной неокисленной нити), m<sub>1</sub>-m<sub>0</sub>=Δm<sub>0</sub>=0,23 мг.

### Результаты и их обсуждение

**Восстановление оксида вольфрама (VI) водородом.** На рис. 3 приведена характерная кинетическая кривая зависимости степени восстановления (α) от времени при линейном нагреве WO<sub>3</sub>/W образца со скоростью V<sub>h</sub> = 10 K/c и давлением водорода 100 Torr.

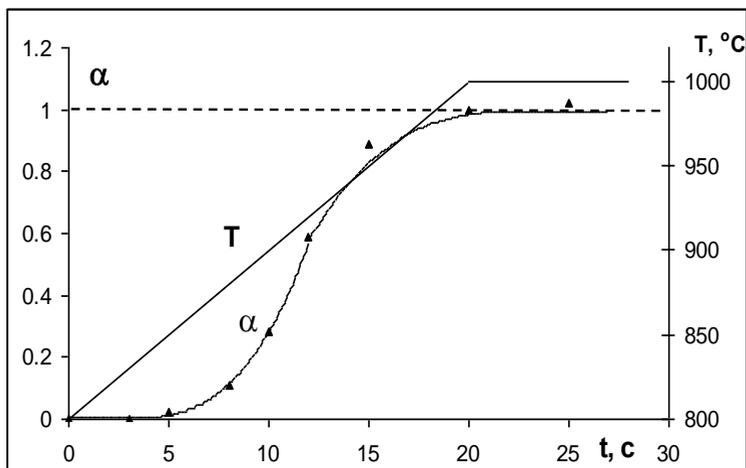


Рис. 3. Зависимости степени восстановления ( $\alpha$ ) и температуры ( $T$ ) от времени при линейном нагреве окисленной вольфрамовой нити в водороде.  $V_n = 10 \text{ K/c}$ ,  $T_{\text{max}} = 1000^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{H}_2} = 100 \text{ Torr}$ .

Точки на графике указывают на степень восстановления, определенную периодическим взвешиванием образцов. Пунктирная линия соответствует изменению массы, когда оксидная фаза полностью превращается в металл ( $\alpha=1$ ).

Как следует из рисунка, весь процесс восстановления происходит в условиях непрерывного нарастания температуры, т.е. полностью в неизотермических условиях. С другой стороны, аналогично результатам [13] по изотермическому восстановлению  $\text{WO}_3$  водородом, в данном случае также процесс характеризуется наличием периода индукции, за которым следует резкое ускорение процесса. В результате кривая  $\alpha(t)$ , имеет S-образную форму, что характерно для топохимических реакций [1], протекающих через стадии зарождения и роста новой фазы. Следует отметить, что S-образный характер кинетической кривой отчасти обусловлен также неизотермическим режимом взаимодействия.

По завершении процесса, о котором свидетельствует выход кинетической кривой на постоянное значение ( $\alpha=1$ ), масса образца становится равной массе исходного (неокисленного) образца, т.е. восстановление завершается образованием металлического вольфрама. Последнее было подтверждено также с помощью рентгенофазового анализа образца после окончания процесса (рис. 2в). Установлено также (рис. 2б), что восстановление вольфрама из ангидрида ( $\text{WO}_3$ ) протекает через образование промежуточных и нестехиометрических оксидных фаз ( $\text{WO}_2$ ,  $\text{WO}_x$ ).

**Влияние скорости нагрева и давления водорода на закономерности восстановления.** На рис. 4 представлены зависимости температуры и степени восстановления от времени при постоянном давлении

водорода (50 *Torr*) и разных скоростях нагрева образца (а), а также при постоянной скорости нагрева (10 *K/c*) и разных давлениях водорода (б). Приведенные данные позволяют оценить влияние скорости нагрева и давления водорода на кинетические закономерности восстановления.

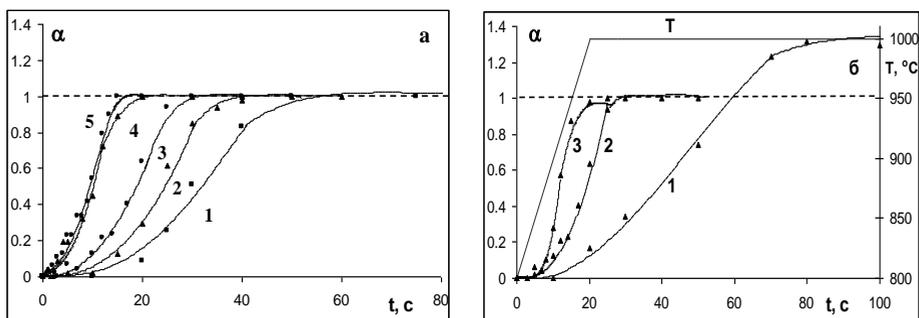


Рис. 4. Кинетические кривые восстановления  $WO_3$  водородом. а –  $P_{H_2}=50$  *Torr*,  $V_n = 0.5$  (1), 5 (2), 10 (3), 100 (4), 500 (5) *K/c*; б –  $V_n = 10$  *K/c*,  $P_{H_2}=10$  (1), 50 (2), 100 (3) *Torr*.

Из рис. 4а видно, что с повышением скорости нагрева времена индукции сокращаются и при  $V \geq 100$  *K/c*, аналогично изотермическому взаимодействию [13], стремятся к нулю (кр. 4,5). По мере увеличения скорости нагрева увеличивается и скорость восстановления, однако при  $V_n \geq 100$  *K/c* наступает насыщение (см. рис.4а, кр.4 и 5). Это обусловлено тем, что при достаточно высоких скоростях нагрева длительность стадии нагрева ( $t_n$ ) резко сокращается по сравнению с длительностью восстановления ( $t_b$ ), и практически весь процесс восстановления протекает в изотермических условиях, при максимальной температуре (при  $T=1000^\circ\text{C}$ ).

Аналогичное влияние на времена индукции оказывает и изменение давления водорода (рис. 4б). С увеличением давления время индукции уменьшается, а скорость процесса увеличивается.

Представляет интерес влияние давления на тепловой режим восстановления. Как видно из рис. 4б, при повышении давления водорода наблюдается резкое сокращение времени достижения полного превращения. В результате этого при низких давлениях процесс протекает преимущественно при изотермических условиях, а при повышении давления перемещается в неизотермическую область (рис. 4б, кр. 3). При промежуточных значениях давления водорода наблюдается переход от одного режима взаимодействия к другому. При этом восстановление начинается в стадии нагрева и заканчивается при постоянной температуре (рис. 4б, кр.2).

Кроме влияния на тепловой режим восстановления, уменьшение давления ( $P_{H_2} \leq 10$  *Torr*) может привести также к испарению оксида  $WO_3$ . Так, если при  $P_{H_2} = 5$  *Torr* при всех скоростях нагрева образцов преобладает испарение оксида, то при давлении  $P_{H_2} = 10$  *Torr* и низких

скоростях нагрева ( $V_n \leq 1 \text{ K/c}$ ) происходит восстановление. С повышением скорости нагрева до  $5-10 \text{ K/c}$  параллельно с восстановлением происходит также испарение  $\text{WO}_3$  (рис. 4б, кр.1). При  $V_n > 10^0/\text{c}$  испарение оксида вольфрама преобладает. Именно испарением объясняется тот факт, что кр.1 на рис. 4б проходит выше пунктирной линии, соответствующей полному превращению ( $\alpha=1$ ). Причем, чем больше повышение кр. 1 от пунктирной линии, тем больше доля испарения.

На основе данных, полученных при различных скоростях нагрева и давлений водорода, построена диаграмма тепловых режимов восстановления  $\text{WO}_3$  водородом в координатах  $V_n - P_{\text{H}_2}$  (рис. 5). На диаграмме выделены три области по давлению водорода и скорости нагрева.

В пределах области 1 восстановление полностью протекает в неизотермических условиях и заканчивается до достижения максимальной температуры. В области 2 процесс протекает при максимальной температуре, т.е. реализуется чисто изотермическое восстановление. При сравнительно высоких скоростях нагрева и низких давлениях водорода (область 3) превалирует сублимация оксидной фазы. На границах между областями имеет место переход от одного режима к другому.

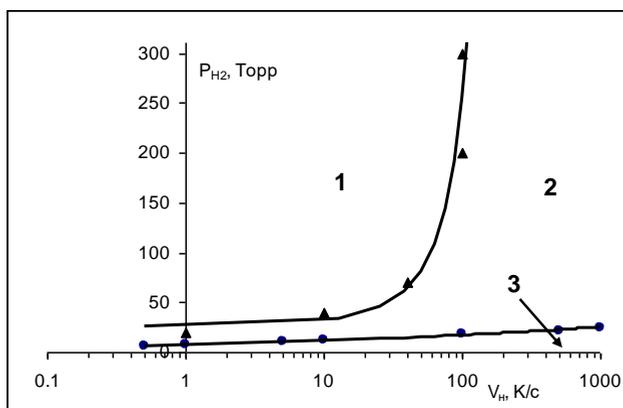


Рис. 5.  $V_n - P_{\text{H}_2}$  диаграмма тепловых режимов восстановления  $\text{WO}_3$  водородом. 1 – неизотермический режим, 2 – изотермический режим, 3 – область преимущественной сублимации  $\text{WO}_3$ .

**Восстановление оксида вольфрама (VI) метаном.** Несмотря на некоторые сходства с водородным восстановлением, восстановление  $WO_3$  метаном выделяется рядом особенностей. Типичная кинетическая кривая восстановления приведена на рис. 6 ( $V_H = 5 \text{ K/c}$ ,  $P_{CH_4} = 100 \text{ Torr}$ ).

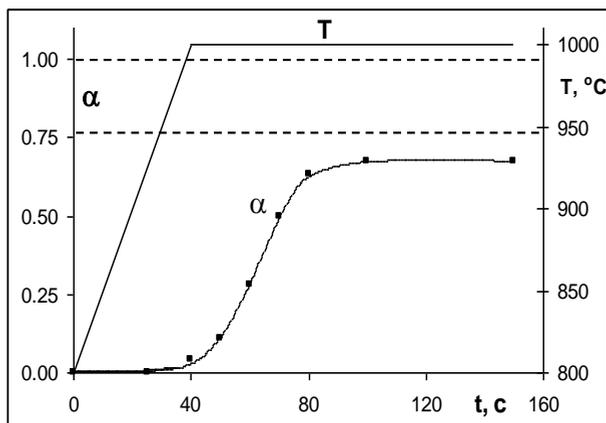


Рис. 6. Зависимости температуры ( $T$ ) и степени восстановления ( $\alpha$ ) от времени при линейном нагреве окисленной вольфрамовой нити в метане.  $P_{CH_4} = 100 \text{ Torr}$ ,  $V_H = 5 \text{ K/c}$ ,  $T_{\max} = 1000^\circ\text{C}$ .

Как видно, кривая восстановления в этом случае также имеет четко выраженную S-образную форму, однако в отличие от водородного восстановления, в конце процесса (выход кинетической кривой на постоянное значение) масса образца не равняется массе исходного вольфрама (верхняя пунктирная линия).

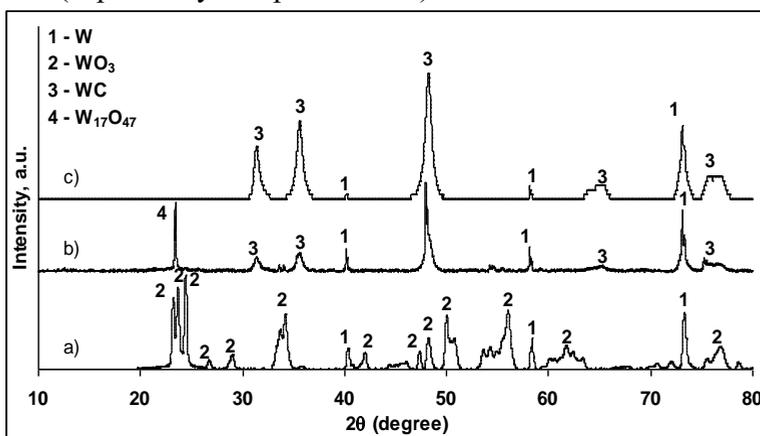


Рис. 7. Дифрактограммы образцов на различных этапах восстановления  $WO_3$  метаном:  $P_{CH_4}=100 \text{ Torr}$ ,  $V_H=1 \text{ K/c}$ ,  $T_{\max}=1000^\circ\text{C}$ . а – исходной окисленный образец, б –  $t=175 \text{ c}$ ,  $T=970^\circ\text{C}$ ,  $\alpha = 0.13$ ; с –  $t=250 \text{ c}$ ,  $T=T_{\max}=1000^\circ\text{C}$  (после завершения процесса восстановления).

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в данном случае конечным продуктом восстановления является карбидная фаза WC (рис. 7Г). Нижняя пунктирная линия на рис. 6 соответствует карбиду вольфрама WC, образовавшегося при восстановлении оксидного слоя WO<sub>3</sub> толщиной ~6 мкм. Согласно результатам рентгенофазового анализа (рис. 7Б), восстановление вольфрама и в этом случае протекает через образование промежуточных оксидных фаз различного состава (аналогично W<sub>17</sub>O<sub>47</sub>). На рис. 8 представлены микрофотографии поверхности образцов на промежуточной и конечной стадиях восстановления. Обращает внимание существенное изменение морфологии поверхности по ходу восстановления, особенно при формировании карбидной фазы WC.

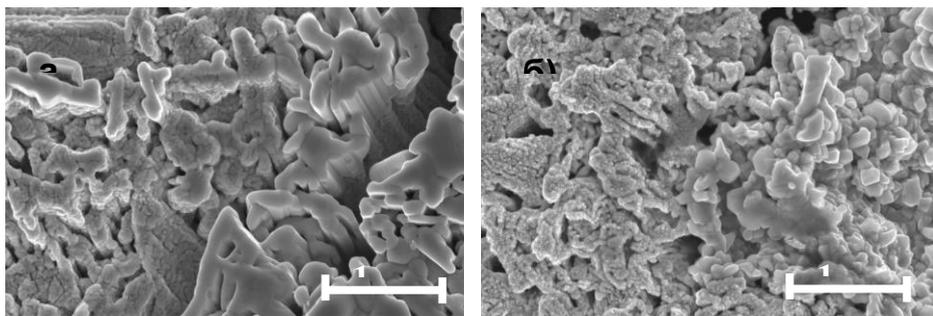


Рис. 8. Микрофотографии поверхности вольфрамовой проволоки на промежуточной и конечной стадиях восстановления метаном.  $V_n = 1$  К/с,  $P_{CH_4} = 50$  Торр: а –  $t = 175$  с,  $\alpha = 0.13$ ; б –  $t = 350$  с,  $\alpha = 0.74$ .

**Влияние скорости нагрева и давления метана на закономерности восстановления.** На рис. 9 представлены зависимости температуры (Т) и степени превращения ( $\alpha$ ) от времени для различных значений давления метана (а) и скорости нагрева (б).

Как следует из рисунка, аналогично результатам [14], неизотермическое восстановление WO<sub>3</sub> метаном также характеризуется наличием четко выраженного периода индукции, за которым следует быстрое ускорение процесса. Заметим, что аналогично изотермическому восстановлению продолжительность индукционного периода в данном случае значительно больше по сравнению с водородным восстановлением [13, 14].

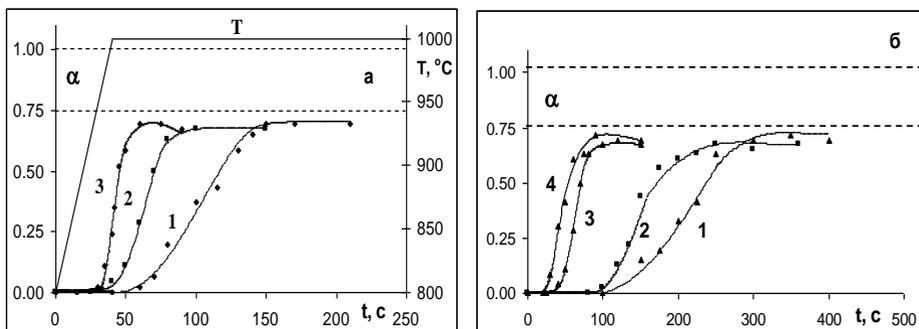


Рис. 9. Влияние давления (а) и скорости нагрева (б) на закономерности восстановления  $WO_3$  метаном. а –  $V_n = 5 \text{ K/c}$ ,  $P_{CH_4} = 50$  (1), 100 (2) и 300 (3) *Torr*; б –  $P_{CH_4} = 100 \text{ Torr}$ ,  $V_n = 0.5$  (1), 1 (2), 5 (3), 100 (4) *K/c*.

Из рис. 9а видно, что повышение давления метана приводит к значительному сокращению периода индукции, и весь процесс восстановления перемещается по времени в начальную область.

Увеличение скорости нагрева (рис. 9б) при фиксированном давлении перемещает реакцию со стадии прогрева (неизотермическое взаимодействие) в изотермическую область. Так, при  $V_n = 0,5 \text{ K/c}$  (рис. 9б, кр.1) реакция восстановления полностью протекает и заканчивается на стадии прогрева (время выхода на постоянную температуру,  $t_b = 400 \text{ c}$ ). При  $V_n = 1 \text{ K/c}$  (рис. 9б, кр.2,  $t_b = 200 \text{ c}$ ) восстановление происходит при переходе от неизотермического режима к изотермическому, а при  $V_n > 5 \text{ K/c}$  (рис. 9б, кр.3,4) реакция полностью происходит в изотермических условиях при  $T_{max} = 1000^\circ\text{C}$ .

Отклонение степени превращения  $\alpha$  от пунктирной линии в сторону меньшего значения ( $\alpha_{max} = 0.75$ ), которое часто наблюдается при относительно высоких давлениях, может быть обусловлено двумя обстоятельствами: (а) взаимодействием метана с вольфрамовой сердцевиной с образованием карбида вольфрама, и (б) выделением свободного углерода на поверхности образца. Согласно результатам работы [15] по карбидизации вольфрама в метане, вероятность первого фактора из-за низких температур взаимодействия незначительна. Следовательно, причиной указанного отклонения может быть выделение небольшого количества свободного углерода на поверхности нити.

Как уже было отмечено выше, при давлении газа  $P_{CH_4} \leq 10 \text{ Torr}$  восстановление оксида вольфрама может сопровождаться его испарением.

Аналогично водородному восстановлению, с использованием полученных результатов была построена диаграмма тепловых режимов восстановления  $WO_3$  метаном в координатах  $V_n - P_{CH_4}$  (рис. 10), согласно которой, в зависимости от скорости нагрева и давления метана восстановление может протекать как на стадии прогрева образца (область 1) –

неизотермические условия, так и после установления максимальной температуры (область 2) – изотермические условия. На диаграмме показана также область параметров, где вместо восстановления преобладает сублимация  $WO_3$  (область 3).

Несмотря на определенное сходство процессов восстановления водородом и метаном, существуют значительные количественные различия. Это относится, в первую очередь, к скоростям восстановления при одном и том же диапазоне параметров ( $V_H$  и  $P$ ). Так, при идентичных значениях  $P$  и  $V_H$ , водородное восстановление имеет гораздо большую скорость, чем восстановление метаном. В результате этого происходит значительное смещение границы между областями 1 и 2. В итоге  $V_H$ – $P$  диапазон неизотермического восстановления (область 1) в случае водорода значительно шире по сравнению с восстановлением метаном.

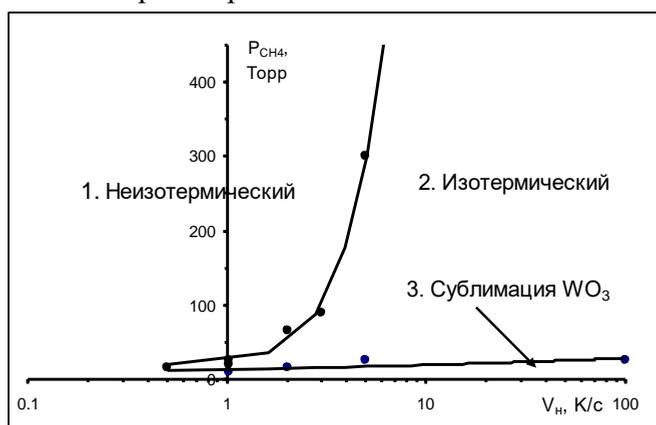


Рис. 10.  $V_H$ – $P_{CH_4}$  диаграмма тепловых режимов восстановления  $WO_3$  метаном: 1 – неизотермический режим, 2 – изотермический режим, 3 – область преимущественной сублимации  $WO_3$ .

В заключение следует отметить, что на обеих диаграммах границы между областями относятся к конкретным образцам с толщиной оксидного слоя 6 мкм и максимальной температуры нагрева 1000°C. В случае изменения этих величин будет иметь место смещение межобластных границ. Так, увеличение толщины оксидного слоя, которая моделирует радиус частиц  $WO_3$ , будет смещать границу областей 1 и 2 влево, тем самым расширяя область изотермического восстановления (2). Увеличение же максимальной температуры будет сдвигать границу областей 1 и 2 направо, а также расширять область 3, сдвигая границу областей 2 и 3 в сторону повышения.

Настоящее исследование выполнено при финансовой поддержке Комитета по науке МОН РА в рамках научного проекта №18Т-1D051.

**ՋՐԱԾՆՈՎ ԵՎ ՄԵԹԱՆՈՎ ՎՈԼՖՐԱՄԻ (VI) ՕՔՍԻԴԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՄԱՆ  
ԿԻՆԵՏԻԿԱՅԻ ՆԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆԸ ԳԾԱՅԻՆ ՏԱՔԱՅՄԱՆ  
ՊԱՅՄԱՆՆԵՐՈՒՄ**

**Վ. Ս. ՎԱՐԴԱՆՅԱՆ, Ն. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ, Խ. Վ. ՄԱՆՈՒԿՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ**

Հոդվածում ներկայացված են ջրածնով և մեթանով վոլֆրամի եռօքսիդի վերականգնման կինետիկական օրինաչափությունները ոչ իզոթերմ պայմաններում: Ռենտգենաֆագային անալիզի արդյունքները ցույց են տվել, որ վոլֆրամի եռօքսիդի վերականգնումն ընթանում է միջանկյալ օքսիդային ֆազերի ( $WO_2$ ,  $W_{18}O_{49}$ ,  $W_{17}O_{47}$  և այլն) ձևավորման միջոցով, իսկ վերականգնման վերջնական արգասիք է հանդիսանում մետաղական վոլֆրամը՝ ջրածնով վերականգնման դեպքում, և վոլֆրամի կարբիդը (WC), մեթանի դեպքում: Ցույց է տրվել, որ երկու դեպքում էլ փոխարկման աստիճանի կախվածությունները ժամանակից ունեն S-աձև տեսք, ինչը բնորոշ է տոպոքիմիական պրոցեսներին: Տաքացման տարբեր արագությունների և գազի ճնշման տարբեր ճնշումների համար ստացված տվյալների հիման վրա կառուցվել են  $WO_3$ -ի վերականգնման ջերմային ռեժիմների դիագրամներ, համաձայն որոնց, կախված տաքացման արագությունից և վերականգնիչ գազի ճնշումից, պրոցեսները կարող են ընթանալ ինչպես տաքացման փուլում (ոչ իզոթերմ պայմաններ), այնպես էլ առավելագույն ջերմաստիճանում (իզոթերմ պայմաններ): Տաքացման մեծ արագությունների և վերականգնիչ գազի ցածր ճնշումների դեպքում հիմնականում տեղի է ունենում  $WO_3$ -ի սուբլիմացիա:

**KINETICS OF  $WO_3$  REDUCTION BY  $H_2$  AND  $CH_4$  AT LINEAR HEATING**

**V. S. VARDANYAN<sup>1</sup>, H. A. CHATILYAN<sup>1</sup>,  
Kh. V. MANUKYAN<sup>2</sup> and S. L. KHARATYAN<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA  
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia

<sup>2</sup> University of Notre Dame, Notre Dame, IN, 46556, USA  
E-mail: suren@ichph.sci.am

In the paper the results of experimental study of the kinetic laws of tungsten (VI) oxide reduction with hydrogen and methane under non-isothermal conditions are presented. XRD analysis showed that the reduction of tungsten from  $WO_3$  proceeds through the formation of intermediate oxide phases ( $WO_2$ ,  $W_{18}O_{49}$ ,  $W_{17}O_{47}$ , etc.), and the final product of reduction is the metallic tungsten, W, upon reduction with hydrogen, and tungsten carbide, WC, upon reduction with methane. It was shown that the dependence of conversion degree vs time in both the cases has S-shaped form, which is specific for the topochemical reactions proceeding via the stages of nucleation and growth, and are described by well known Avrami equation. Based on the data obtained at different heating rates and gas pressures, the diagrams of reduction modes were constructed, according to which, depending on the heating rate and pressure of the gaseous reducing agent, the process can proceed both at the stage of heating of the sample (non-isothermal conditions) and at maximum temperature (isothermal conditions). It was established that at low reductant pressures and high heating rates, predominant sublimation of  $WO_3$  takes place.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] *House James E.* Principles of Chemical Kinetics, Elsevier, 2nd edition, 2007, 326 p.
- [2] *Khawam Ammar, Flanagan Douglas R.* // J. Phys. Chem., В 2006, v. 110, p. 17315.
- [3] *Ropp R.C.* Solid State Chemistry. Elsevier, 2003, 447 p.
- [4] *Мержанов А.Г.* // ФГВ, 1973, №1, с. 4.
- [5] *Барзыкин В.В.* Термический анализ реагирующих веществ (препринт), Черноголовка, 1977, 27 с.
- [6] *Merzhanov A.G.* Non-isothermal Phenomena and Processes. Preprint, Chernogolovka, ISMAN, 2006, 56 p.
- [7] *Vyazovkin Sergey, Wight Charles A.* // Thermochemica Acta, 1999, 340-341, p. 53.
- [8] *Kharatyan S.L.* “Kinetic Features of Nonisothermal Processes. Influence of Heating Rate”, V conference of Armenian Chemical Society: “Modern problems of theoretical and applied chemistry”, Yerevan, Armenia, 3-7, October, 2017, p. 15.
- [9] *Aydinyan S.V., Nazaretyan Kh.T., Zargaryan A.G., Tumanyan M.E., Kharatyan S.L.* // J. Thermal Analysis & Calorimetry, 2018, v. 13, №1, p. 261.
- [10] *Chatilyan H.A., Kharatyan S.L., Harutyunyan A.B.* // Materials Science and Engineering, 2007, A459, p. 227.
- [11] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Arakelyan L.H.* // Mater. Res. Bull., 2008, v. 43, Issue 4, p. 897.
- [12] *Kharatyan S.L., Chatilyan H.A., Manukyan Kh.V.* // The J. Phys. Chem. C, 2019, v. 123 (35), p. 21513.
- [13] *Дунамялян Л.А., Аветисян А.Г., Чатилян А. А., Харатян С.Л.* // Хим. ж. Армении, 2015, т. 68, №3, с. 347.
- [14] *Дунамялян Л.А., Аветисян А.Г., Чатилян А. А., Харатян С.Л.* // Хим. ж. Армении, 2016, т. 69, №1-2, с.13.
- [15] *Харатян С.Л., Чатилян А.А., Мержанов А.Г.* // Химическая физика, 1988, т. 7, №6, с. 800.