

**Краткое сообщение**

УДК 621.791:624

DOI: 10.57070/2304-4497-2024-2(48)-79-84

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO<sub>3</sub> ТИТАНОМ**

© 2024 г. Н. А. Козырев<sup>1</sup>, Ю. В. Бендре<sup>2</sup>, Л. П. Башенко<sup>2</sup>, А. В. Жуков<sup>2</sup>,  
В. М. Шурупов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина (Россия, 105005, Москва, ул. Радио, 23/9)

<sup>2</sup>Сибирский государственный индустриальный университет (Россия, 654007, Кемеровская обл. – Кузбасс, Новокузнецк, ул. Кирова, 42)

**Аннотация.** В работе рассмотрена эффективность применения технологии прямого легирования вольфрамом при наплавке под флюсом из порошковых проволок, содержащих в качестве наполнителя оксид вольфрама WO<sub>3</sub> и восстановители. Показано, что при электродуговом разряде в процессе наплавки могут образовываться вольфрам и (или) химические соединения вольфрама (карбиды, силициды, бориды и другие соединения), в связи с этим возможно использование таких порошковых проволок. Проволоки были опробованы в лабораторных и полупромышленных условиях. Настоящая работа посвящена термодинамической оценке возможности восстановления оксида вольфрама WO<sub>3</sub> титаном. Проведены термодинамические расчеты реакций восстановления оксида вольфрама WO<sub>3</sub> с использованием титана до температуры 3000 К в стандартных условиях с получением вольфрама и оксидов титана TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>. Необходимые для оценки восстановительных свойств термодинамические характеристики реакций в стандартных условиях [ $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r G^\circ(T)$ ] для веществ в кристаллическом и жидком состояниях рассчитаны в температурном интервале сварочной дуги 1500 – 6000 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 WO<sub>3</sub>, W, Ti, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub>. В результате проведенного термодинамического анализа по термодинамическим характеристикам реакций определено, что в результате восстановления WO<sub>3</sub> титаном до температуры 2100 К термодинамически наиболее вероятно получение оксида TiO<sub>2</sub>, при температуре выше 2100 К наиболее вероятно образование оксида Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Термодинамически наименее вероятно образование оксидов TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.

**Ключевые слова:** термодинамика, восстановление, оксид вольфрама, титан, неметаллические включения

**Для цитирования:** Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Башенко Л.П., Жуков А.В., Шурупов В.М. Термодинамические аспекты восстановления WO<sub>3</sub> титаном. *Вестник Сибирского государственного индустриального университета*. 2024;2(48):79–84. [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-2\(48\)-79-84](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-2(48)-79-84)

**Short report**

**THERMODYNAMIC ASPECTS OF RECOVERY WO<sub>3</sub> TITANIUM**

© 2024 N. A. Kozyrev<sup>1</sup>, Yu. V. Bendre<sup>2</sup>, L. P. Bashchenko<sup>2</sup>, A. V. Zhukov<sup>2</sup>,  
V. M. Shurupov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Siberian State Industrial University (42 Kirova Str., Novokuznetsk, Kemerovo Region – Kuzbass 654007, Russian Federation)

<sup>2</sup>I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy (23/9 Radio Str., Moscow 105005, Russian Federation)

**Abstract.** The paper considers the effectiveness of the technology of direct alloying with tungsten in submerged welding of powdered wires containing WO<sub>3</sub> tungsten oxide and reducing agents as a filler. It is shown that during electric arc discharge, tungsten and (or) chemical compounds of tungsten (carbides, silicides, borides

and other compounds) can be formed during the surfacing process. In this regard, it is possible to use such powder wires: they have been tested in laboratory and semi-industrial conditions. This work is devoted to the thermodynamic assessment of the possibility of reducing tungsten oxide  $WO_3$  with titanium. Thermodynamic calculations of reactions of recovery of tungsten oxide  $WO_3$  using titanium to a temperature of 3000 K under standard conditions were carried out to obtain tungsten and titanium oxides  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $TiO_2$ . The thermodynamic characteristics of reactions necessary for the assessment of reducing properties under standard conditions [ $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r G^\circ(T)$ ] for substances in crystalline and liquid states are calculated in the temperature interval of the welding arc 1500 – 6000 K according to thermodynamic properties свойствам [ $H^\circ(T) - H^\circ(298.15 \text{ K})$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$ ] reagents  $WO_3$ , W, Ti,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $TiO_2$ . As a result of the thermodynamic analysis of the thermodynamic characteristics of the reactions, it was determined that as a result of the reduction of  $WO_3$  by titanium to a temperature of 2100 K, the production of  $TiO_2$  is thermodynamically most likely, at temperatures above 2100 K, the formation of  $Ti_4O_7$  is most likely. Thermodynamically, the production of  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ , and  $Ti_3O_5$  oxides is the least likely.

**Keywords:** thermodynamics, reduction, tungsten oxide, titanium, non-metallic inclusions

**For citation:** Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Zhukov A.V., Shurupov V.M. Thermodynamic aspects of  $WO_3$  reduction by titanium. *Bulletin of the Siberian State Industrial University*. 2024;2(48):79–84. (In Russ.). [http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-2\(48\)-79-84](http://doi.org/10.57070/2304-4497-2024-2(48)-79-84)

### Введение

Для наплавки сталей с высокой износостойкостью в настоящее время применяются проволоки, содержащие вольфрам. В качестве наполнителей восстановленный вольфрам можно использовать в различном виде: в виде ферросплавов [1 – 3], лигатур [4 – 7], металлического порошка различной степени чистоты [8 – 11]. Рациональное использование вольфрама особенно актуально и востребовано из-за высокой стоимости его получения и недостаточно большого количества запасов [12 – 14].

Одним из путей решения вопросов повышения полезного использования вольфрама является проведение теоретических – термодинамических – расчетов. В работах [15, 16] продемонстрирована высокая эффективность применения технологии прямого легирования вольфрамом при наплавке под флюсом из порошковых проволок. Наполнителями в процессах прямого легирования используются, с одной стороны – оксид вольфрама  $WO_3$ , с другой – восстановители [17, 18].

При наплавке могут образовываться вольфрам и (или) различные химические соединения вольфрама (карбиды, силициды, бориды и другие).

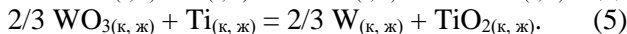
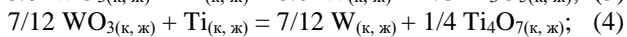
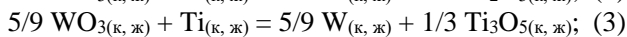
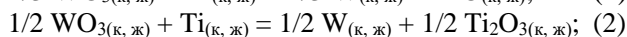
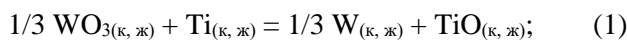
Для изучения возможности применения порошковых проволок, содержащих вольфрам, проведены лабораторные и полупромышленные исследования [19].

Целью настоящей работы является проведение термодинамической оценки возможности восстановления оксида вольфрама  $WO_3$  титаном.

### Проведение исследований и обсуждение результатов

Для термодинамической оценки вероятности восстановления оксида вольфрама  $WO_3$  титаном

с получением вольфрама рассмотрены следующие реакции:



Термодинамические характеристики реакций (1) – (5), необходимые для оценки восстановительных свойств, рассчитаны в стандартных условиях [ $\Delta_r H^\circ(T)$ ,  $\Delta_r S^\circ(T)$ ,  $\Delta_r G^\circ(T)$ ]. Для проведения расчетов использованы известные методы, описанные в работе [21]. Рассматривали вещества в кристаллическом (к) и жидком (ж) состояниях. Расчеты проведены в температурном интервале сварочной дуги 1500 – 6000 К. Термодинамические свойства [ $H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ K})$ ,  $S^\circ(T)$ ,  $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})$ ] реагентов  $WO_3$ , W, Ti,  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $TiO_2$  взяты из справочника [22].

Рассчитанные значения стандартной энергии Гиббса реакций (1) – (5) в зависимости от температуры приведены в таблице и на рис. 1.

Из анализа приведенных данных следует, что наиболее термодинамически вероятной реакцией восстановления оксида вольфрама  $WO_3$  является реакция (5) – восстановление титаном до вольфрама с получением оксида  $TiO_2$  в интервале температур 1500 – 2100 К. При температурах выше 2100 К наиболее вероятно протекание реакции (4) с образованием оксида  $Ti_4O_7$ . Термодинамически наименее вероятно получение оксидов  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ . Таким образом, в составе неметаллических включений после наплавки проволокой, содержащей оксид вольфрама  $WO_3$  и титан, вероятно получение оксидов  $TiO_2$  и  $Ti_4O_7$ .

**Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (5) в зависимости от температуры**  
**Standard Gibbs energies of reactions (1) – (5) depending on temperature**

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$ , кДж, при $T$ , К			
	1500	2000	2500	3000
1	-245,807	-238,444	-233,919	-228,601
2	-323,452	-313,288	-302,588	-292,993
3	-341,657	-331,713	-324,151	-316,793
4	-348,073	-337,182	-328,537	-318,712
5	-363,216	-344,959	-325,394	-308,679

**Выводы**

Проведена оценка термодинамических свойств  $[\Delta_r H^\circ(T), \Delta_r G^\circ(T)]$  восстановительных реакций оксида вольфрама  $WO_3$  титаном (пять реакций) с образованием вольфрама и оксидов  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ ,  $Ti_4O_7$ ,  $TiO_2$ .

Показано, что наиболее термодинамически вероятной реакцией восстановления  $WO_3$  при температурах до 2100 К является реакция с получением оксида  $TiO_2$ , а при температуре выше 2100 К наиболее вероятно протекание реакции с образованием оксида  $Ti_4O_7$ . Термодинамически наименее вероятно получение оксидов  $TiO$ ,  $Ti_2O_3$ ,  $Ti_3O_5$ . Таким образом, в составе неметаллических включений после наплавки проволокой, содержащей оксид вольфрама  $WO_3$  и титан, вероятно получение оксидов  $TiO_2$  и  $Ti_4O_7$ .

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kirchgassner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear Journal*. 2008;265:772–779.
2. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abrase deposits against abrasion. *Weld International*. 2009;23:706–716.
3. Klimpel A., Dobrzanski L.A., Janicki D., Lisiecki A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits. *Materials Processing Technology*. 2005;164-165:1056–1061.
4. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Welding*. 2010;89:133–139.
5. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008;22:796–800.
6. 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;20:961–976.
7. Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings. *Surface Engineering*. 2014;30:784–790.
8. 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;46:1–7.

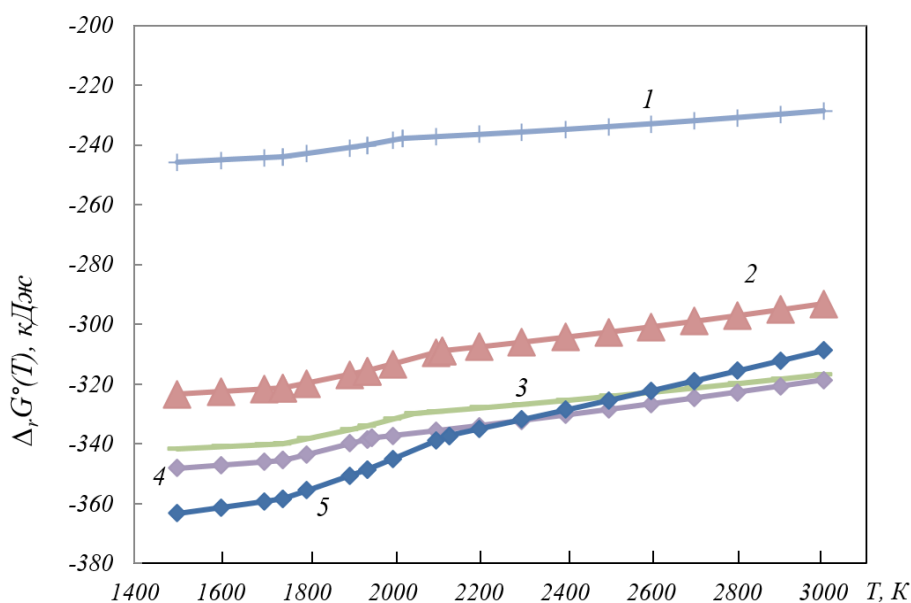


Рис. 1. Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (5) в зависимости от температуры  
 Fig. 1. Standard Gibbs energies of reactions (1) – (5) depending on temperature

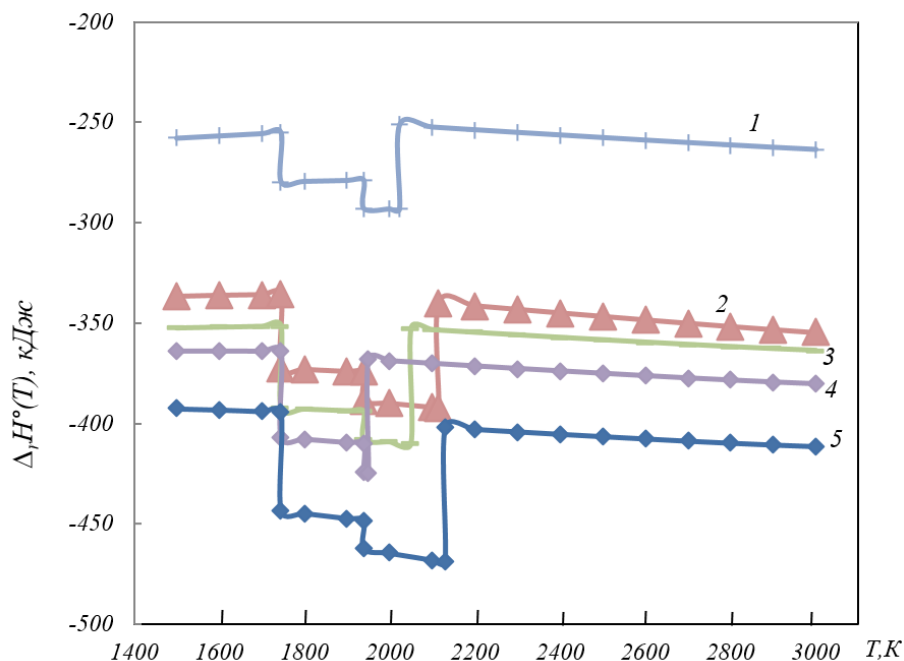


Рис. 2. Стандартные энтальпии реакций (1) – (5) в зависимости от температуры  
Fig. 2. Standard enthalpy of reactions (1) – (5) depending on temperature

9. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lechilov V.V., Rimer G.A. Structure and wear resistance of deposited alloys based on metastable chromium-carbon austenite. *Welding International*. 2015;29:819–822.
10. 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;30(3):316–322.
11. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC-Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997;13(3):247–250.
12. Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems. *Materials Technology*. 1999;14:126–129.
13. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014;8(2):90–97.
14. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016;32(4):320–327.
15. Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Крюков Р.Е., Козырев Н.А., Шурупов В.М. Некоторые термодинамические аспекты восстановления вольфрама из оксида  $WO_3$  кремнием. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2017;60(6):481–485. EDN: YTPPDN. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-481-485>
16. Крюков Р.Е., Горюшкин В.Ф., Бендре Ю.В., Башенко Л.П., Козырев Н.А. Некоторые термодинамические аспекты восстановления  $Cr_2O_3$  углеродом. *Известия вузов. Черная металлургия*. 2019;62(12):950–956. EDN: ZAWJMT. <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-12-950-956>
17. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. *Тугоплавкие соединения*. Москва: Металлургия, 1976:560.
18. Пацекин В.П., Рахимов К.З. *Производство порошковой проволоки*. Москва: Металлургия, 1979:80.
19. Геллер Ю.А. *Инструментальные стали*. Москва: Металлургия, 1975:584.
20. *Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением* / Под ред. Б.Е. Патона. Москва: Металлургия, 1974:768.
21. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. Кн. 1* / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, И.В. Вейц и др. Москва: Наука, 1978:440.
22. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Электронный ре-сурс]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Dawney, D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syvernd. URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (дата обращения: 02.02.2024).

#### REFERENCES

1. Kirchgassner M., Badisch E., Franek F. Behaviour of iron-based hardfacing alloys under abrasion and impact. *Wear Journal*. 2008;265:772–779.
2. Azzoni M. Directions and developments in the types of hard phases to be applied in abrase

- deposits against abrasion. *Weld International*. 2009;23:706–716.
3. Klimpel A., Dobrzanski L.A., Janicki D., Lisiecki A. Abrasion resistance of GMA metal cored wires surfaced deposits. *Materials Processing Technology*. 2005;164-165:1056–1061.
  4. Wang Q., Li X. Effects of Nb, V, and W on microstructure and abrasion resistance of Fe–Cr–C hardfacing alloys. *Welding*. 2010;89:133–139.
  5. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008;22:796–800.
  6. 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;20:961–976.
  7. Li R., He D.Y., Zhou Z., Wang Z.J., Song X.Y. Wear and high temperature oxidation behavior of wire arc sprayed iron based coatings. *Surface Engineering*. 2014;30:784–790.
  8. 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;46:1–7.
  9. 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;29:819–822.
  10. 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;30(3):316–322.
  11. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC–Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997;13(3):247–250.
  12. Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems. *Materials Technology*. 1999;14:126–129.
  13. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology – Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014;8(2):90–97.
  14. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behaviour of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016;32(4):320–327.
  15. Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Shurupov V.M. Some thermodynamic aspects of the reduction of tungsten from WO<sub>3</sub> oxide by silicon. *Izvestiya. Ferrous metallurgy*. 2017;60(6):481–485. (In Russ.). EDN: YTPPDN.
- <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2017-6-481-485>
16. Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. Some thermodynamic aspects of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduction by carbon. *Izvestiya. Ferrous metallurgy*. 2019;62(12):950–956. (In Russ.). EDN: ZAWJMT; <https://doi.org/10.17073/0368-0797-2019-12-950-956>
  17. Samsonov G.V., Vinnitsky I.M. *Refractory compounds*. Moscow: Metallurgiya, 1976:560. (In Russ.).
  18. Patsekin V.P., Rakhimov K.Z. *Production of powder wire*. Moscow: Metallurgy, 1979:80. (In Russ.).
  19. Geller Yu.A. *Tool steels*. Moscow: Metallurgy, 1975:584. (In Russ.).
  20. *Technology of electric welding of metals and alloys by melting* / B.E. Paton ed. Moscow: Metallurgy, 1974:768. (In Russ.).
  21. *Thermodynamic properties of individual substances: Handbook. Vol. 1. Book 1* / V.P. Glushko, L.V. Gurvich, I.V. Veits et al. eds. Moscow: Nauka, 1978:440. (In Russ.).
  22. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0. M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Dawney, D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, A.N. Syvernd. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (Accessed: 02.02.2024).
- Сведения об авторах:**  
**Николай Анатольевич Козырев**, д.т.н., профессор, директор научного центра металлургических технологий, Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина  
**E-mail:** n.kozyrev@chermet.net  
**ORCID:** 0000-0002-7391-6816  
**SPIN-код:** 6496-5250
- Юлия Владимировна Бендре**, к.х.н., доцент кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет  
**E-mail:** bendre@list.ru  
**SPIN-код:** 2114-9430
- Людмила Петровна Бащенко**, к.т.н., доцент кафедры теплоэнергетики и экологии, Сибирский государственный индустриальный университет  
**E-mail:** luda.baschenko@gmail.com  
**ORCID:** 0000-0003-1878-909X  
**SPIN-код:** 5942-8145
- Андрей Владимирович Жуков**, аспирант кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет  
**E-mail:** svarka42@mail.ru

**Вадим Михайлович Шурупов**, аспирант кафедры металлургии черных металлов и химической технологии, Сибирский государственный индустриальный университет  
**E-mail:** shurupovvm@sgaz.pro

**Information about the authors:**

**Nikolai A. Kozyrev**, Dr. Sci. (Eng.), Prof., Director of the Scientific Center for Metallurgical Technologies, I.P. Bardin Central Research Institute of Ferrous Metallurgy  
**E-mail:** n.kozyrev@chermet.net  
**ORCID:** 0000-0002-7391-6816  
**SPIN-код:** 6496-5250

**Yuliya V. Bendre**, Cand. Sci. (Chem.), Associate Prof. of the Department of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University  
**E-mail:** bendre@list.ru  
**SPIN-код:** 2114-9430

**Lyudmila P. Bashchenko**, Cand. Sci. (Eng.), Associate Prof. of the Department of Thermal Power Engineering and Ecology, Siberian State Industrial University  
**E-mail:** luda.baschenko@gmail.com

**ORCID:** 0000-0003-1878-909X  
**SPIN-код:** 5942-8145

**Andrei V. Zhukov**, Postgraduate student of the Department of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University  
**E-mail:** svarka42@mail.ru

**Vadim M. Shurupov**, Postgraduate student of the Department of Ferrous Metallurgy and Chemical Technology, Siberian State Industrial University  
**E-mail:** shurupovvm@sgaz.pro

*Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.*

*The authors declare that there is no conflict of interest.*

Поступила в редакцию 02.02.2024

После доработки 23.05.2024

Принята к публикации 29.05.2024

Received 02.02.2024

Revised 23.05.2024

Accepted 29.05.2024