

Краткое сообщение

УДК 621.791:624

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

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ WO₃ ТИТАНОМ

© 2024 г. Н. А. Козырев¹, Ю. В. Бендре², Л. П. Башенко², А. В. Жуков²,
В. М. Шурупов²

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

²Сибирский 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 WO₃ 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 WO₃ титаном. Проведены термодинамические расчеты реакций восстановления оксида вольфрама WO₃ с использованием титана до температуры 3000 К в стандартных условиях с получением вольфрама и оксидов титана TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiO₂. 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 [$H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ K})$, $S^\circ(T)$, $\Delta_f H^\circ(298,15 \text{ K})$] реагентов WO₃, W, Ti, TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, TiO₂. В результате проведенного термодинамического анализа по термодинамическим характеристикам реакций определено, что в результате восстановления WO₃ титаном до температуры 2100 К термодинамически наиболее вероятно получение оксида TiO₂, при температуре выше 2100 К наиболее вероятно образование оксида Ti₄O₇. Термодинамически наименее вероятно образование оксидов TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅.

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 WO₃ 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 WO₃ TITANIUM

© 2024 N. A. Kozyrev¹, Yu. V. Bendre², L. P. Bashchenko², A. V. Zhukov²,
V. M. Shurupov²

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

²I.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 WO₃ 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).

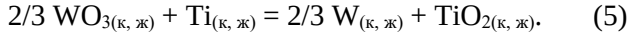
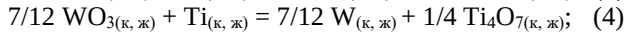
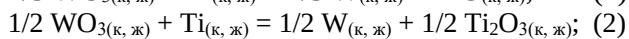
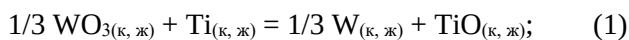
Для изучения возможности применения порошковых проволок, содержащих вольфрам, проведены лабораторные и полупромышленные исследования [19].

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.

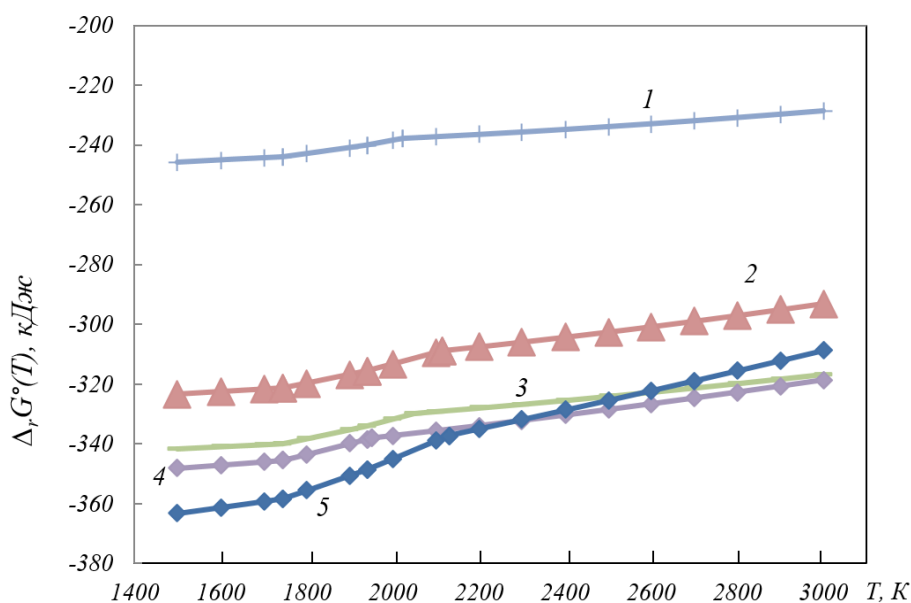


Рис. 1. Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (5) в зависимости от температуры
 Fig. 1. Standard Gibbs energies of reactions (1) – (5) depending on temperature

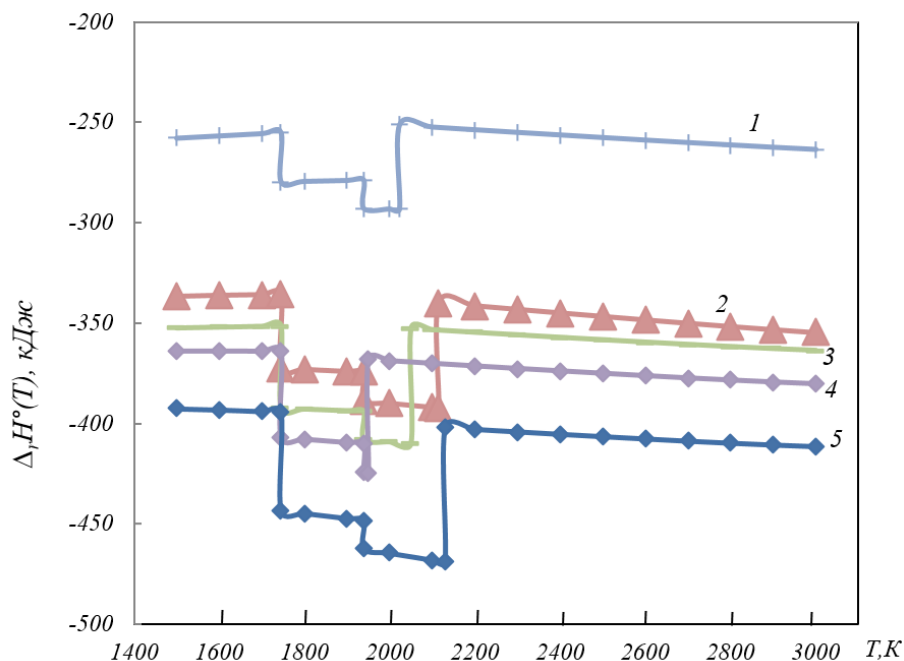


Рис. 2. Стандартные энтальпии реакций (1) – (5) в зависимости от температуры
Fig. 2. Standard enthalpy of reactions (1) – (5) depending on temperature

9. Filippov M.A., Shumyakov V.I., Balin S.A., Zhilin A.S., Lechilo 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 WO₃ кремнием. *Известия вузов. Черная Metallургия*. 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 Cr₂O₃ углеродом. *Известия вузов. Черная Metallургия*. 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: Metallургия, 1976:560.
18. Падекин В.П., Рахимов К.З. *Производство порошковой проволоки*. Москва: Metallургия, 1979:80.
19. Геллер Ю.А. *Инструментальные стали*. Москва: Metallургия, 1975:584.
20. *Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением* / Под ред. Б.Е. Патона. Москва: Metallургия, 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., Shumiyakov 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 WO₃ oxide by silicon. *Izvestiya. Ferrous metallurgy*. 2017;60(6):481–485. (In Russ.). EDN: YTPPDN.
 16. Kryukov R.E., Goryushkin V.F., Bendre Yu.V., Bashchenko L.P., Kozyrev N.A. Some thermodynamic aspects of Cr₂O₃ 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