

УДК 621.791:624

## НЕКОТОРЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ $WO_3$ АЛЮМИНИЕМ

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

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

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

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

**Шурупов В.М.**, аспирант кафедры материаловедения, литейного  
и сварочного производства (grand1966@yandex.ru)

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

**Аннотация.** Для практического применения с целью ресурсосбережения вольфрама большой интерес представляет технология дуговой наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителей используются оксид вольфрама  $WO_3$  и восстановитель – алюминий. В работе по табличным термодинамическим данным реагентов проведена термодинамическая оценка вероятности протекания 14 реакций между ними в стандартных условиях в интервале температур 1500 – 3500 К. Этот интервал включает в себя температуру на поверхности капли на электроде в момент ее отрыва, а также температуры на периферии дуги и в верхних слоях наплавочной ванны. В качестве стандартных состояний для реагентов рассматривали  $WO_3(тв)$ ,  $WO_3(ж)$ ,  $WO_3(г)$ ,  $Al(ref)$ ,  $Al(ж)$ ,  $Al(г)$ ,  $Al_2(г)$ , а в качестве возможных продуктов реакции и стандартных состояний для них  $W(ref)$ ,  $W(ж)$ ,  $W(г)$ ,  $Al_2O_3(тв, ж)$ ,  $Al_2O_3(ж)$ ,  $AlO(г)$ ,  $AlO_2(г)$ ,  $Al_2O(г)$ ,  $Al_2O_2(г)$ . Реакции восстановления оксида записывали на 1 моль  $O_2$ . Вероятность протекания реакций оценивали по стандартной энергии Гиббса реакций. Расчеты проводили в четыре этапа. На первом и втором этапах расчета установили агрегатные состояния оксида и металла и структуру паров алюминия, в которых оксид и металл имеют наибольшее химическое средство друг к другу. На третьем и четвертом этапах расчета определили наиболее вероятное состояние для металлического вольфрама и наиболее вероятный состав и агрегатное состояние образующегося в результате алюминотермии оксида алюминия из  $Al_2O_3(тв, ж)$ ,  $Al_2O_3(ж)$ ,  $AlO(г)$ ,  $AlO_2(г)$ ,  $Al_2O(г)$ ,  $Al_2O_2(г)$ . Согласно диаграмме состояния системы алюминий – вольфрам имеется целый ряд промежуточных соединений между вольфрамом и алюминием:  $W_2Al$ ,  $WAl_3$ ,  $WAl_4$ ,  $WAl_5$ ,  $WAl_7$ ,  $WAl_{12}$ . Однако из термодинамических свойств имеются данные только по характеру плавления (конгруэнтное или инконгруэнтное) и температуре превращения. Других термодинамических данных нет. Вместе с тем, основываясь на результатах работ по восстановлению оксида вольфрама углеродом и кремнием, можно прогнозировать, что алюминиды вольфрама будут обязательно образовываться. Проведенный термодинамический анализ показывает, что присутствие в наплавке порошковой проволоке наряду с оксидом вольфрама  $WO_3$  в качестве восстановителя алюминия обязательно приведет к протеканию восстановительных реакций с образованием алюминидов вольфрама, а возможно, и самого вольфрама. Оксид вольфрама в состоянии  $WO_3(г)$  имеет наивысшую реакционную способность. Алюминий в виде  $Al_2(г)$  и  $Al(г)$  обладает наивысшим химическим средством к оксиду вольфрама  $WO_3(г)$ . В качестве продукта окисления алюминия наиболее вероятно образование оксида  $Al_2O(г)$ .

**Ключевые слова:** термодинамический анализ, энергия Гиббса реакции, порошковая проволока, оксид вольфрама, алюминий, дуговая наплавка, восстановление, вольфрам, оксиды алюминия.

DOI: 10.17073/0368-0797-2019-2-128-133

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время разработке и исследованию новых материалов для восстановления деталей машин горно-металлургического комплекса методом наплавки порошковой проволокой уделяется большое внимание как в Российской Федерации, так и за рубежом [1 – 13]. Широкое распространение для наплавки сталей, обладающих наивысшей износостойкостью, получили порошковые проволоки с вольфрамом, в которых в качестве наполнителей служат восстановленный

вольфрам в виде ферросплавов, лигатур и металлического порошка различной степени чистоты [14 – 16]. Однако в связи с высокой стоимостью и дефицитностью вольфрама одной из актуальных задач является рациональное его использование.

Для практического применения представляет интерес технология наплавки порошковой проволокой, в которой в качестве наполнителя используются, с одной стороны – оксид вольфрама, а с другой – восстановители. Можно ожидать, что при дуговом разряде в процессе наплавки могут образовываться вольфрам

или химические соединения вольфрама с восстановителями.

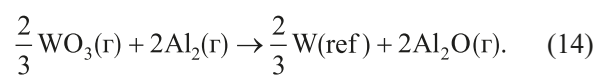
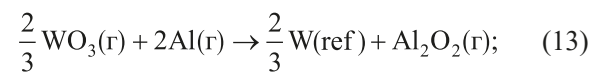
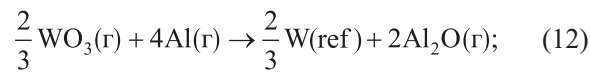
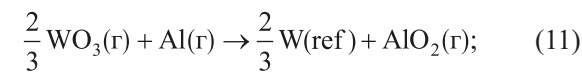
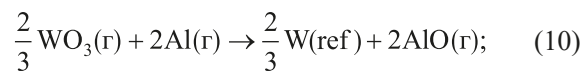
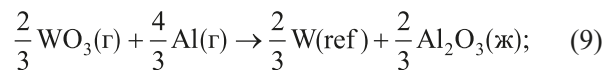
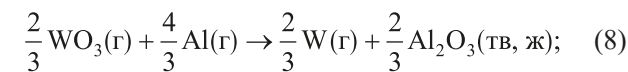
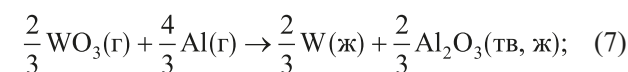
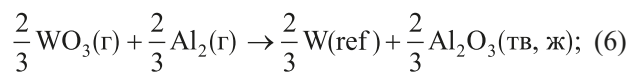
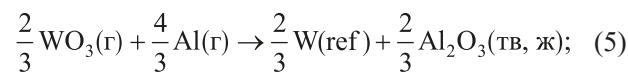
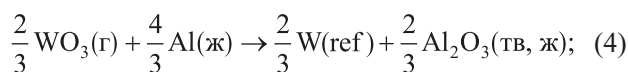
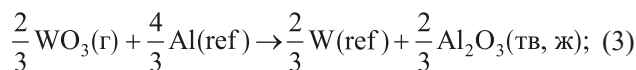
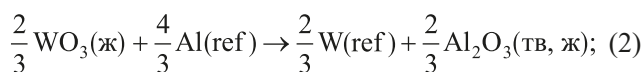
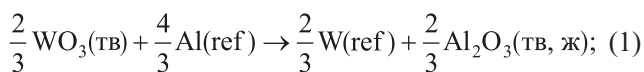
Центральной проблемой применения наплавки является перенос материала электрода на рабочую поверхность изделия, в частности процессы образования и отрыва капли. Гидродинамическое поведение металла при наплавке является предметом как математического моделирования [17, 18], так и экспериментальных измерений [19]. Из имеющихся данных следует, что капля формируется до отрыва от электрода за время примерно 120 мс и температура на ее поверхности может достигать 2950 – 3000 К. Эта температура значительно выше, чем температура сварочной ванны (~2000 К), которая остается жидкой (в течение времени до 10 с) до затвердевания металла.

Вместе с тем не менее важным и интересным является вопрос о принципиальной возможности и направлении изменения химического состава металла жидкого и затвердевшего шва по сравнению с химическим составом материала электрода за столь малые промежутки времени за счет протекания химических реакций. При этом необходимо учесть, что температура в створе дуги может достигать 10 000 – 12 000 К и некоторые компоненты электрода при испарении находятся короткое время в приэлектродном пространстве и створе дуги при температурах выше 3000 К в атомарном, молекулярном и в ионизированном состоянии (дуга может гореть устойчиво даже в вакууме). Прежде всего необходимо учесть термодинамический фактор, позволяющий оценить величину химического сродства между веществами, входящими в состав электродной проволоки, и наиболее вероятные пути химических превращений. При этом в термодинамических расчетах необходимо учитывать все возможные состояния реагентов, для которых известны термодинамические свойства.

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА

Ранее проведена термодинамическая оценка вероятности протекания реакций восстановления оксида вольфрама  $WO_3$  углеродом (рассмотрено как прямое, так и косвенное восстановление) [20] и кремнием [21]. Настоящая работа посвящена процессам восстановления оксида вольфрама  $WO_3$  алюминием при дуговом разряде при наплавке порошковой проволокой в аналогичных условиях. Алюминий можно вводить в шихту проволоки в виде порошка алюминия ПАП-1 (по ГОСТ 5494 – 95).

В настоящей работе проведена термодинамическая оценка вероятности протекания следующих реакций (все реакции записывали на 1 моль кислорода):



Термодинамические характеристики реакций (1) – (14) в стандартных условиях  $[\Delta_f H^\circ(T), \Delta_f S^\circ(T), \Delta_f G^\circ(T)]$  рассчитывали известными методами [22] в интервале температур 1500 – 3500 К по термодинамическим свойствам  $[[H^\circ(T) - H^\circ(298,15 \text{ К})], S^\circ(T), \Delta_f H^\circ(298,15 \text{ К})]$  реагентов  $WO_3, W, Al, Al_2, Al_2O_3, AlO, AlO_2, Al_2O, Al_2O_2$  [23].

В качестве стандартных состояний для веществ-реагентов в интервале 1500 – 3500 К были использованы  $W(ref), W(ж), W(г), WO_3(тв), WO_3(ж), WO_3(г), Al(ref), Al(ж), Al(г), Al_2(г), Al_2O_3(тв, ж), Al_2O_3(ж), AlO(г), AlO_2(г), Al_2O(г), Al_2O_2(г)$ .

Стандартные энергии Гиббса для рассматриваемых реакций (1) – (14) приведены в таблице и на рисунке.

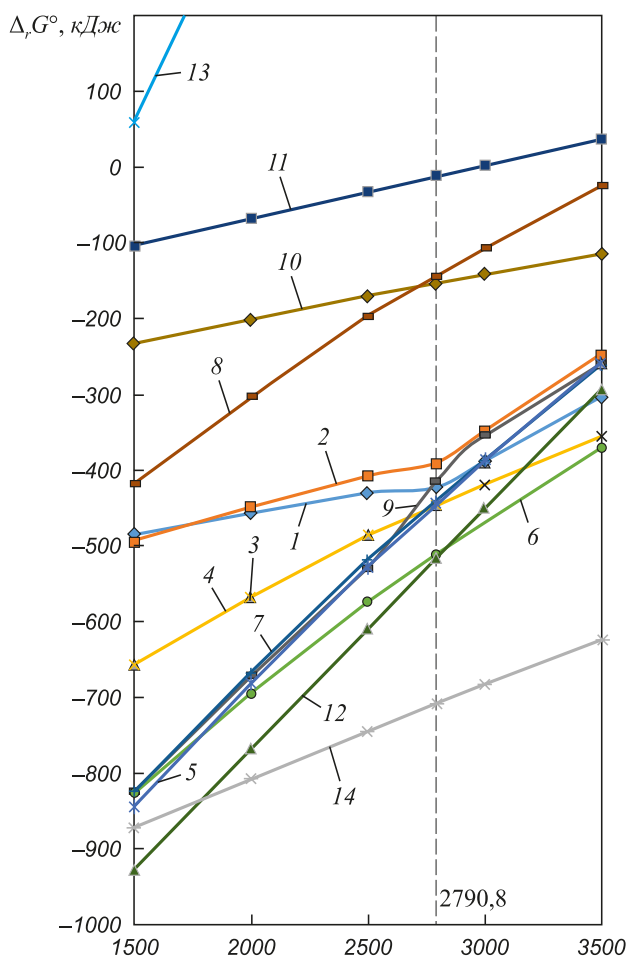
### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условно в соответствии с решаемыми задачами все 14 реакций можно разделить на четыре группы. При проведении расчетов по реакциям (1) – (3) решается задача определения наиболее термодинамически реакционноспособного состояния для оксида вольфрама  $WO_3$ . При этом во всех этих реакциях в качестве стандартных для алюминия и вольфрама в расчетах одинаково используются значения характеристик веществ в опорном состоянии (reference state), а в качестве продукта окисления алюминия принимается оксид  $Al_2O_3(тв, ж)$  с фазовым переходом при 2327 К. Стан-

# Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (14) в зависимости от температуры

## Standard Gibbs energy of reactions (1) – (14) depending on temperature

Реакция	$\Delta_r G^\circ(T)$ , кДж, при $T$ , К				
	1500	2000	2500	3000	3500
(1)	-487,078	-456,225	-430,309	-387,470	-302,464
(2)	-493,666	-448,824	-407,374	-348,336	-246,881
(3)	-657,755	-568,479	-486,779	-390,802	-259,869
(4)	-657,754	-568,477	-486,779	-420,075	-355,999
(5)	-844,312	-681,373	-527,856	-390,799	-259,865
(6)	-825,367	-694,553	-573,261	-468,485	-369,833
(7)	-826,070	-667,470	-518,283	-385,565	-258,635
(8)	-418,443	-303,115	-197,119	-107,412	-23,499
(9)	-824,325	-671,840	-527,856	-354,049	-259,865
(10)	-232,624	-200,326	-169,505	-140,931	-114,476
(11)	-103,201	-66,548	-30,876	3,831	37,348
(12)	-929,118	-768,835	-609,478	-451,036	-293,753
(13)	58,443	385,762	717,334	1052,167	1389,315
(14)	-872,281	-808,377	-745,693	-684,094	-623,657



Стандартные энергии Гиббса реакций (1) – (14) в зависимости от температуры

Dependence of standard Gibbs energy of reactions (1) – (14) on temperature

дартные состояния оксида вольфрама  $WO_3$  выбираются разными:  $WO_3(тв)$  [реакция (1)],  $WO_3(ж)$  [реакция (2)],  $WO_3(г)$  [реакция (3)]. Как следует из данных таблицы, наибольшей термодинамической вероятностью отличается реакция (3), в которой оксид  $WO_3$  вступает в химическое взаимодействие в виде газа. Испарение оксида вольфрама увеличивает вероятность протекания реакции на 26,7 % по сравнению с жидким состоянием при температуре 2000 К. В дальнейшем, в реакциях (4) – (14) для оксида вольфрама использовали стандартное состояние  $WO_3(г)$ , а в реакциях (4) – (6) находили состояние для алюминия, в котором он отличается наиболее высоким химическим сродством к оксиду  $WO_3(г)$ . В опорном стандартном состоянии (reference state) алюминий плавится при температуре 933,45 К и кипит при 2790,812 К. Как следует из данных таблицы, из четырех стандартных состояний  $Al(ref)$ ,  $Al(ж)$ ,  $Al(г)$ ,  $Al_2(г)$  такими свойствами отличаются  $Al(г)$  и  $Al_2(г)$ : до 1800 К сродство к оксиду  $WO_3(г)$  больше у  $Al(г)$ , при увеличении температуры – у димера  $Al_2(г)$ .

В реакциях (7), (8) дополнительно к реакции (5) сосредоточили внимание на стандартном состоянии вольфрама. По данным таблицы наиболее термодинамически предпочтительным во всем интервале температуры оказывается опорное состояние (reference state). В таблице термодинамических свойств [23] в этом стандартном состоянии вольфрам до температуры 3680 К – твердый, а затем, после плавления, остается жидким вплоть до 6000 К. Следовательно, в интервале 1500 – 3500 К наиболее термодинамически вероятным является образование твердого вольфрама.

В реакциях (9) – (13) дополнительно к реакции (5) определяли наиболее вероятный состав и агрегатное

состояние образующегося в результате алюминотермии оксида алюминия из  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв, ж})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$ ,  $\text{AlO}(\text{г})$ ,  $\text{AlO}_2(\text{г})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{г})$ . На первом месте по термодинамической вероятности протекания находится реакция (12) с образованием оксида  $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ , а затем реакции (5) и (6) с образованием продукта  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв, ж})$ ; причем после 2800 К реакция (6) становится более вероятной, чем реакция (12).

Поскольку при 1800 К димер  $\text{Al}_2(\text{г})$  становится более термодинамически активным, чем мономер  $\text{Al}(\text{г})$ , то рассчитали термодинамические свойства реакции (14), в которую ввели  $\text{Al}_2(\text{г})$  как исходное вещество для образования оксида  $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ . Как следует из данных таблицы, действительно, после 1800 К стандартная энергия Гиббса реакции (14) оказывается более отрицательной, чем реакции (12).

Таким образом, наиболее термодинамически вероятными в условиях дуговой наплавки проволокой, в состав которой наряду с оксидом вольфрама вводится алюминий, являются реакции (12) и (14). К ним примыкают как конкурирующие реакции (6), (5). Поскольку в результате реакций (12) и (14) в качестве продукта окисления алюминия образуется  $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ , то можно рассчитывать на отсутствие неметаллических включений  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{тв})$  в наплавленном металле.

Как следует из данных работ [20, 21], при восстановлении оксида  $\text{WO}_3$  углеродом и кремнием наиболее вероятны реакции с образованием промежуточных соединений между вольфрамом и восстановителем (карбидов, силицидов вольфрама), а не чистого вольфрама. Согласно диаграмме состояния системы  $\text{Al}-\text{W}$  [24] имеется целый ряд промежуточных соединений между вольфрамом и алюминием  $\text{W}_2\text{Al}$ ,  $\text{WAl}_3$ ,  $\text{WAl}_4$ ,  $\text{WAl}_5$ ,  $\text{WAl}_7$ ,  $\text{WAl}_{12}$ . Однако поиск термодинамических свойств для этих соединений показывает, что имеются данные только по характеру плавления (конгруэнтное или инконгруэнтное) и температуре превращения. Других термодинамических данных нет. Вместе с тем, основываясь на результатах расчетов [20, 21], можно прогнозировать, что по реакциям с такими же реагентами, как в реакциях (12) и (14), будут предпочтительнее образовываться алюминиды вольфрама с его наименьшим содержанием, а не сам вольфрам.

## Выводы

Проведенный термодинамический анализ 14 реакций в стандартных состояниях показывает, что присутствие в порошковой проволоке, используемой для наплавки, наряду с оксидом вольфрама  $\text{WO}_3$  в качестве восстановителя алюминия обязательно приведет к протеканию восстановительных реакций с образованием алюминидов вольфрама, а возможно, и самого вольфрама. Оксид вольфрама в состоянии  $\text{WO}_3(\text{г})$  имеет наивысшую реакционную способность. Алюминий обладает наивысшим химическим сродством к оксиду

$\text{WO}_3(\text{г})$  в виде  $\text{Al}_2(\text{г})$  и  $\text{Al}(\text{г})$ . В качестве продукта окисления алюминия наиболее вероятно образование оксида  $\text{Al}_2\text{O}(\text{г})$ .

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron // *Welding International*. 2008. Vol. 22. P. 796 – 800.
2. 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. Vol. 29. P. 819 – 822.
3. 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*. 2013. Vol. 30. P. 316 – 322.
4. Kejzar R., Grum J. Hardfacing of Wear-Resistant Deposits by MAG Welding with a Flux-Cored Wire Having Graphite in Its Filling // *Welding International*. 2005. Vol. 20. P. 961 – 976.
5. 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. Vol. 30. P. 784 – 790.
6. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance // *Surface Engineering*. 2016. Vol. 46. P. 1 – 7.
7. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC-Co composite hard coatings // *Surface Engineering*. 1997. Vol. 13. P. 247 – 250.
8. Zhuk Yu. Super-Hard Wear-Resistant Coating Systems // *Materials Technology*. 1999. Vol. 14. P. 126 – 129.
9. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel // *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014. Vol. 8. P. 90 – 97.
10. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behavior of low alloy wear resistant steels // *Materials Science and Technology*. 2016. Vol. 32. P. 320 – 327.
11. Osetkovskiy I.V., Kozyrev N.A., Kryukov R.E. Studying the Influence of Tungsten and Chromium Additives in Flux Cored Wire System Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co on Surfaced Metal Properties // *Materials Science Forum*. 2017. Vol. 906. P. 107 – 113.
12. Kozyrev N.A., Galevsky G.V., Kryukov R.E., Titov D.A., Shurupov V.M. New materials for welding and surfacing // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 150. P. 1-8 (012031).
13. Gusev A.I., Kozyrev N.A., Usoltsev A.A., Kryukov R.E., Osetkovskiy I.V. Study of the properties of flux cored wire of Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co system for the strengthening of nodes and parts of equipment used in the mineral mining // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017. Vol. 84. P. 1-8 (012018).
14. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
15. Пацекин В.П., Рахимов К.З. Производство порошковой проволоки. – М.: Металлургия, 1979. – 80 с.
16. Технология электрической сварки металлов и сплавов плавлением / Под ред. Б.Е. Патона. – М.: Металлургия, 1974. – 768 с.
17. Choi J.H., Lee J., Yoo C.D. Dynamic force balance model for metal transfer analysis in arc welding // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001. Vol. 34. P. 2658 – 2664.
18. Lu F., Wang H.P., Murphy A.B., Carlson B.E. Analysis of energy flow in gas metal arc welding processes through self-consistent three-dimensional process simulation // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014. Vol. 68. P. 215 – 223.
19. Tashiro S., Zeniya T., Murphy A.B., Tanaka M. Visualization of fume formation process in arc welding with numerical simulation // *Surface & Coatings Technology*. 2013. Vol. 228. P. 301 – 305.



20. Козырев Н.А., Бендре Ю.В., Горюшкин В.Ф., Шурупов В.М., Козырева О.Е. Термодинамика реакций восстановления  $WO_3$  углеродом // Вестник Сибирского государственного индустриального университета. 2016. № 2. С. 15 – 17.
21. 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 // Изв. вуз. Черная металлургия. 2017. Т. 60. № 6. С. 481 – 485.
22. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. Т. 1. Кн. 1 / Под ред. В.П. Глушко, Л.В. Гурвича и др. – М.: Наука, 1978. С. 22.

23. NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0 [Electronic resource]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. – Режим доступа: <http://kinetics.nist.gov/janaf> (дата обращения 20.11.2018).
24. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. 2nd ed. – McGraw Hill, New York, 1958. – 1287 p.

Поступила в редакцию 26 ноября 2018 г.

После доработки 20 декабря 2018 г.

Принята к публикации 28 декабря 2018 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2019. Vol. 62. No. 2, pp. 128–133.

## SOME THERMODYNAMIC ASPECTS OF $WO_3$ REDUCTION BY ALUMINUM

R.E. Kryukov, Yu.V. Bendre, V.F. Goryushkin, N.A. Kozyrev,  
V.M. Shurupov

Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Kemerovo Region, Russia

**Abstract.** Technology of arc surfacing using flux cored wire, in which tungsten oxide ( $WO_3$ ) and aluminum are used as fillers, is of interest for practical application in order to save tungsten. Thermodynamic estimation of probability of 14 reactions between them under standard conditions was carried out using tabular thermodynamic data of reagents in temperature range 1500 – 3500 K. This interval includes temperature at the drop surface on the electrode at time of separation, so are temperatures at the arc periphery and in the upper layers of surfacing bath. The following states were considered as standard states for reagents:  $WO_3$ (solid),  $WO_3$ (liquid),  $WO_3$ (gas); Al(ref), Al(liquid), Al(gas),  $Al_2$ (gas), and as possible reaction products and standard states for them: W(ref), W(liquid), W(gas),  $Al_2O_3$ (solid), W;  $Al_2O_3$ (liquid), AlO(gas),  $AlO_2$ (gas),  $Al_2O$ (gas),  $Al_2O_2$ (gas). Reduction reactions of the oxide were recorded at 1 mole  $O_2$ . Probability of reactions was evaluated using standard Gibbs energy of reactions. Calculations were carried out in four stages. Aggregate states of oxide, metal and structure of aluminum vapor, in which oxide and metal have the greatest chemical affinity for each other were established on the first and second stages. At the third and fourth stages, the most probable state was determined for metallic tungsten and the most probable composition, and aggregate state of aluminum oxide formed as a result of aluminothermy of  $Al_2O_3$ (solid, liquid);  $Al_2O_3$ (liquid); AlO(gas);  $AlO_2$ (gas);  $Al_2O$ (gas);  $Al_2O_2$ (gas). According to Al–W system state diagram, there are a number of intermediates between tungsten and aluminum:  $W_2Al$ ,  $WAl_3$ ,  $WAl_4$ ,  $WAl_5$ ,  $WAl_7$ ,  $WAl_{12}$ ; however, a search for thermodynamic properties for them shows that data are available only on melting pattern (congruent or in-congruent) and temperature of transformation. No other thermodynamic data. At the same time, based on results of our previous work on restoration of tungsten oxide by carbon and silicon, it can be predicted that aluminides of a free-frame will necessarily be formed. Performed thermodynamic analysis shows that presence in flux-cored wire used for surfacing, along with tungsten oxide  $WO_3$  as an aluminum reducing agent, will necessarily lead to occurrence of reduction reactions with formation of tungsten aluminides, and possibly tungsten itself. Tungsten oxide has the highest reactivity, being in state of  $WO_3$ (gas). Aluminum itself has the highest chemical affinity for  $WO_3$ (gas) in form of  $Al_2$ (gas) and Al(gas).  $Al_2O$ (gas) appears most likely as an oxidation product of aluminum.

**Keywords:** thermodynamic analysis, Gibbs energy of reaction, flux-cored wire, tungsten oxide, aluminum, arc surfacing, reduction, tungsten, aluminum oxides.

## REFERENCES

1. Metlitskii V.A. Flux-cored wires for arc welding and surfacing of cast iron. *Welding International*. 2008, vol. 22, pp. 796–800.
2. 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, vol. 29, pp. 819–822.
3. 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*. 2013, vol. 30, pp. 316–322.
4. Kejzar R., Grum J. Hardfacing of wear-resistant deposits by MAG welding with a flux-cored wire having graphite in its filling. *Welding International*. 2005, vol. 20, pp. 961–976.
5. 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, vol. 30, pp. 784–790.
6. Ma H.R., Chen X.Y., Li J.W., Chang C.T., Wang G., Li H., Wang X.M., Li R.W. Fe-based amorphous coating with high corrosion and wear resistance. *Surface Engineering*. 2016, vol. 46, pp. 1–7.
7. Lim S.C., Gupta M., Goh Y.S., Seow K.C. Wear resistant WC-Co composite hard coatings. *Surface Engineering*. 1997, vol. 13, pp. 247–250.
8. Zhuk Yu. Super-hard wear-resistant coating systems. *Materials Technology*. 1999, vol. 14, pp. 126–129.
9. Hardell J., Yousfi A., Lund M., Pelcastre L., Prakash B. Abrasive wear behaviour of hardened high strength boron steel. *Tribology-Materials, Surfaces & Interfaces*. 2014, vol. 8, pp. 90–97.
10. Deng X.T., Fu T.L., Wang Z.D., Misra R.D.K., Wang G.D. Epsilon carbide precipitation and wear behavior of low alloy wear resistant steels. *Materials Science and Technology*. 2016, vol. 32, pp. 320–327.
11. Osetkovskiy I.V., Kozyrev N.A., Kryukov R.E. Studying the influence of tungsten and chromium additives in flux cored wire system Fe-C-Si-Mn-Mo-Ni-V-Co on surfaced metal properties. *Materials Science Forum*. 2017, vol. 906, pp. 107–113.
12. Kozyrev N.A., Galevsky G.V., Kryukov R.E., Titov D.A., Shurupov V.M. New materials for welding and surfacing. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*. 2016, vol. 150, pp. 1–8 (012031).
13. Gusev A.I., Kozyrev N.A., Usoltsev A.A., Kryukov R.E., Osetkovskiy I.V. Study of the properties of flux cored wire of Fe-C-Si-Mn-Cr-Mo-Ni-V-Co system for the strengthening of nodes and parts of equipment used in the mineral mining. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2017, vol. 84, pp. 1–8 (012018).
14. Samsonov G.V., Vinnitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1976, 560 p. (In Russ.).
15. Patsekin V.P., Rakhimov K.Z. *Proizvodstvo poroshkovoi provoloki* [Cored wire production]. Moscow: Metallurgiya, 1979, 80 p. (In Russ.).

16. *Tekhnologiya elektricheskoi svarki metallov i splavov plavleniem* [Technology of electric welding of metals and alloys by melting]. Paton B.E. ed. Moscow: Metallurgiya, 1974, 768 p. (In Russ.).
17. Choi J.H., Lee J., Yoo C.D. Dynamic force balance model for metal transfer analysis in arc welding. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2001, vol. 34, pp. 2658–2664.
18. Lu F., Wang H.P., Murphy A.B., Carlson B.E. Analysis of energy flow in gas metal arc welding processes through self-consistent three-dimensional process simulation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 2014, vol. 68, pp. 215–223.
19. Tashiro S., Zeniya T., Murphy A.B., Tanaka M. Visualization of fume formation process in arc welding with numerical simulation. *Surface & Coatings Technology*. 2013, vol. 228, pp. 301–305.
20. Kozyrev N.A., Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Shurupov V.M., Kozyreva O.E. Thermodynamics of reactions of  $WO_3$  reduction by carbon. *Vestnik Sibirskogo gosudarstvennogo industrial'nogo universiteta*. 2016, no. 2, pp. 15–17. (In Russ.).
21. Bendre Yu.V., Goryushkin V.F., Kryukov R.E., Kozyrev N.A., Shurupov V.M. Some thermodynamic aspects of  $WO_3$  recovery by silicon. *Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 2017, vol. 60, no. 6, pp. 481–485. (In Russ.).
22. *Termodinamicheskie svoistva individual'nykh veshchestv. Spravochnik. T. 1. Kn. 1* [Thermodynamic properties of individual substances. Reference book. Vol. 1. Book 1]. Glushko V.P., Gurvich L.V. etc. eds. Moscow: Nauka, 1978, pp. 22. (In Russ.).
23. *NIST-JANAF Thermochemical Tables 1985. Version 1.0* [Electronic resource]: data compiled and evaluated by M.W. Chase, Jr., C.A. Davies, J.R. Dawney, Jr., D.J. Frurip, R.A. Mc Donald, and A.N. Syvernd. Available at URL: <http://kinetics.nist.gov/janaf>. (Accessed 20.11.2018).
24. Hansen M., Anderko K. *Constitution of binary alloys*. 2nd ed. New York: McGraw Hill, 1958, 1287 p.

**Information about the authors:**

**R.E. Kryukov**, Cand. Sci. (Eng.), Assist. Professor of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (rek\_nzrmk@mail.ru)  
**Yu.V. Bendre**, Cand. Sci. (Chem.), Assist. Professor of the Chair of Science named after V.M. Finkel (bendre@list.ru)  
**V.F. Goryushkin**, Dr. Sci. (Chem.), Professor the Chair of Science named after V.M. Finkel (koax@sibsiu.ru)  
**N.A. Kozyrev**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Head of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (kozyrev\_na@mtsp.sibsiu.ru)  
**V.M. Shurupov**, Postgraduate of the Chair “Materials, Foundry and Welding Production” (grand1966@yandex.ru)

Received November 26, 2018  
 Revised December 20, 2018  
 Accepted December 28, 2018