

УДК 620.193.4

ИНГИБИРОВАНИЕ КОРРОЗИИ ВОЛЬФРАМА КАТАМИНОМ АБ В НЕЙТРАЛЬНОЙ ВОДНОЙ СРЕДЕ

А.В. Тюньков¹, В.В. Душик^{2*} и Е.А. Рубан²

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Российская Федерация, 119049, Москва, Ленинский проспект, д. 4, стр. 1

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), Российской Федерации, 119071, Москва, Ленинский проспект 31 к. 4

E-mail: v.dushik@gmail.com

Аннотация

В настоящее время вольфрамовые покрытия активно используются в химической и нефтегазовой промышленности, в частности покрытия, полученные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition). В атмосферных условиях такие покрытия подвергаются коррозии, способной разрушить вольфрамовое покрытие за 1 год. Для решения этой проблемы в нашей статье опробован ранее не применявшаяся для вольфрамовых покрытий водный раствор катамина АБ. В статье показана эффективность раствора этого ингибитора при различных концентрациях и найдена его эффективная концентрация – 0,010% катамина АБ.

Ключевые слова: вольфрам, коррозия, ингибитор коррозии, покрытие.

Поступила в редакцию 30.09.2025 г.; После доработки 02.10.2025 г.; Принята к публикации 02.10.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-130-137](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-130-137)

Введение

Вольфрам и покрытия на его основе, благодаря их исключительным физико-механическим свойствам, таким как высокая температура плавления, твёрдость и износостойкость, находят широкое применение в критически важных отраслях, таких как химическая и нефтегазовая промышленность [1, 2]. Особыми перспективами обладает применение вольфрамовых CVD-покрытий [2, 3], поскольку обладают высокой износостойкостью и антикоррозионной способностью в кислых средах, в том числе насыщенных сероводородом [4]. При этом вольфрам не обладает

достаточно высокой стойкостью во влажных атмосферах [1] что может приводить к проблемам с межоперационным хранением изделий с CVD-покрытиями, в частности после проведения испытаний запорной арматуры на герметичность с использованием водных сред. В связи с этим, разработка эффективных методов защиты вольфрама от коррозии является актуальной научной и практической задачей.

Анализ литературных данных показал, что проблема ингибиции коррозии вольфрама и его покрытий освещена недостаточно полно [5–10]. Это связано, в частности, с тем, что вольфрам сравнительно редко применяется в условиях воздействия коррозионно-активных водных сред; необходимость же разработки ингибиторов возникла главным образом в связи с совершенствованием процессов влажного помола вольфрамсодержащих материалов [6]. В работах [5, 7, 8] сообщается об эффективности 1,2,3-бензотриазола (БТА) в замедлении коррозии молибдена и вольфрама: как в качестве самостоятельного контактного ингибитора [5], так и в составе органосилиановых плёнок [7, 8]. Однако в патенте [5] фактически исследовано действие БТА лишь в водных средах для молибдена, а полученные результаты без достаточных оснований экстраполированы на вольфрам. В исследованиях [7, 8] эффективность БТА вне состава органосилиановой плёнки отдельно не рассматривалась, что позволяет предположить, что выявленный защитный эффект обусловлен преимущественно изолирующими свойствами самих плёнок.

В работе [9] предложен способ снижения скорости атмосферной коррозии CVD-покрытий на основе вольфрама: поверхность подвергали лазерному текстурированию, а затем обрабатывали в этанольном растворе октадецилfosфоновой кислоты. Такой подход позволил сформировать супергидрофобное состояние поверхности, устойчивое в течение шести суток в атмосфере нейтрального соляного тумана. Вместе с тем применение метода сопровождается потерей заметной части рабочей толщины покрытия и продемонстрирован лишь на карбиде вольфрама WC_{1-x}.

Известно об эффективности хлорида бензетония [10], представляющего собой четвертичное аммониевое основание (ЧАС), как ингибитора коррозии. В связи с этим, поиск эффективных ингибиторов среди ЧАС представляется перспективным направлением.

В нашей работе исследуется возможность применения катамина АБ, также являющегося ЧАС, в качестве ингибитора коррозии вольфрама в водных средах. Катамин АБ давно известен как ингибитор коррозии сталей [11, 12], меди [13, 14] или её сплава [15], но его ингибиторные свойства по отношению к вольфраму ранее не изучались. В настоящей статье исследована эффективность ингибиторной защиты Катамина АБ по отношению к металлическому вольфраму в зависимости от его концентрации в 3% водном растворе NaCl.

Методика эксперимента

В качестве объектов исследования использовались образцы металлического вольфрама (содержание W более 99,6%) размером 20x5x1 мм. В качестве коррозионной среды был выбран 3% раствор NaCl с различными концентрациями Катамина АБ – 0%, 0,005%, 0,010%, 0,015%, 0,020%, 0,025% (масс.).

Электрохимические исследования проводили на потенциостате IPC Pro MF с использованием трехэлектродной ячейки с хлоридсеребряным электродом (Ag / AgCl) в качестве сравнения, вольфрамовым (W) электродом в качестве рабочего и платиновым (Pt) электродом в качестве вспомогательного. Поляризационные кривые снимали от стационарного потенциала электрода в анодную и катодную сторону со скоростью развертки 0,5 мВ / с.

Оценку скорости коррозии проводили гравиметрическим методом по убыли массы вольфрамовой пластины после экспозиции в неперемешиваемых растворах хлорида натрия и катамина АБ в течение 90 суток и механического удаления продуктов коррозии.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования электрохимического поведения вольфрама в растворе NaCl с добавками катамина АБ различной концентрации представлены на рисунках 1 и 2.

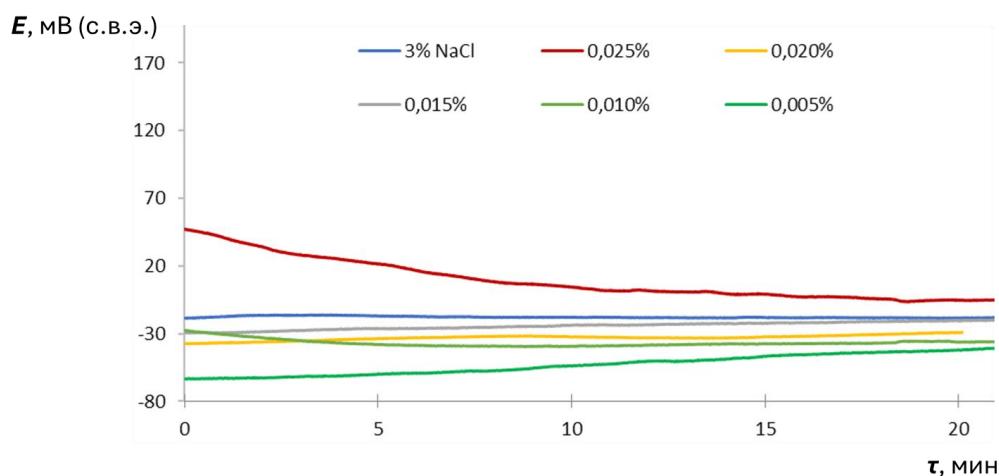


Рисунок 1. Стационарные потенциалы вольфрама в 3% растворах NaCl без и с различными добавками Катамина АБ

По данным хронопотенциограмм (Рисунок 1) стационарный потенциал на вольфраме в данной среде достигается по истечении 15 минут. Можно отметить, что добавление катамина АБ приводит к незначительному смещению стационарного

потенциала, при этом отсутствует тренд по увеличению или уменьшению стационарного потенциала с ростом концентрации катамина АБ.

Данные вольтамперометрии, представленные на Рисунке 2, напротив, демонстрируют существенное влияние добавки катамина АБ на скорость протекания анодного процесса.

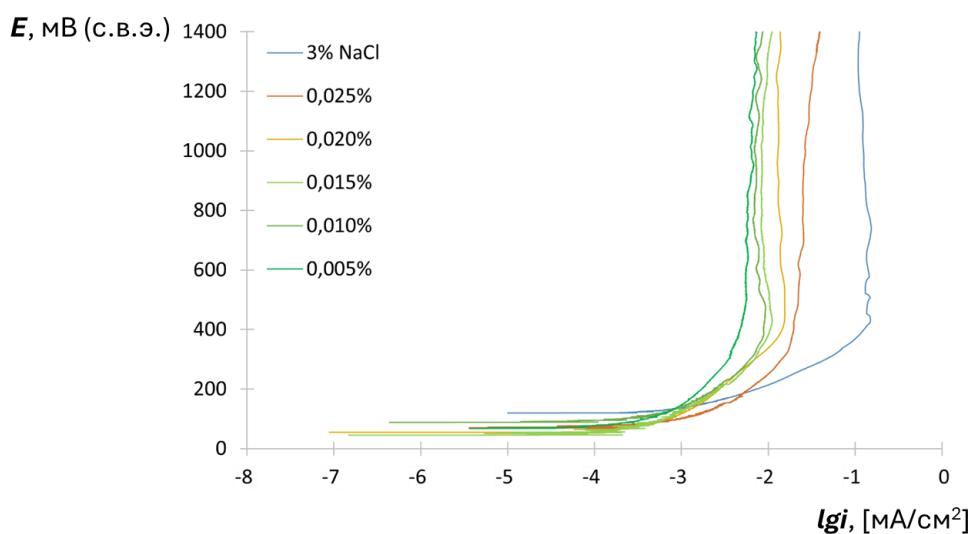


Рисунок 2. Анодные поляризационные кривые на вольфраме в растворах 3% NaCl с различной концентрацией катамина АБ

Так, в фоновом растворе 3% NaCl предельный ток анодного процесса достигается при потенциале 400 мВ и составляет величину порядка 100 мкА/см². Такое поведение вольфрама в нейтральных средах объясняется двухстадийным механизмом анодного растворения вольфрама [16, 17], а именно электрохимическим окислением вольфрама в водных средах с образованием оксида вольфрама (1):



и растворением окисной пленки WO_3 в нейтральной среде с образованием вольфрамат-иона (2):



Как видно, реакция (1) является зависимой от приложенного потенциала, что отражается в росте анодного тока в диапазоне потенциалов от E_{ct} до +400 мВ, а реакция (2) зависит только от pH раствора, поэтому величина анодного тока остается неизменной при возрастании анодного потенциала электрода.

При добавлении в раствор хлорида натрия катамина АБ различной концентрации наблюдается снижение величины анодного тока на вольфраме, причем

минимум его предельной величины достигается при концентрации катамина АБ равной 0,005% и составляет величину порядка 5 мкА/см^2 . Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение катамина АБ в раствор 3% NaCl подавляет протекание анодного процесса растворения вольфрама.

Для подтверждения полученных результатов были проведены длительные коррозионные испытания образцов вольфрама при полном погружении в водный 3% раствор NaCl в присутствии катамина АБ с концентрациями 0%, 0,005%, 0,010%, 0,015%, 0,020%, 0,025%, результаты которых представлены на Рисунке 3.

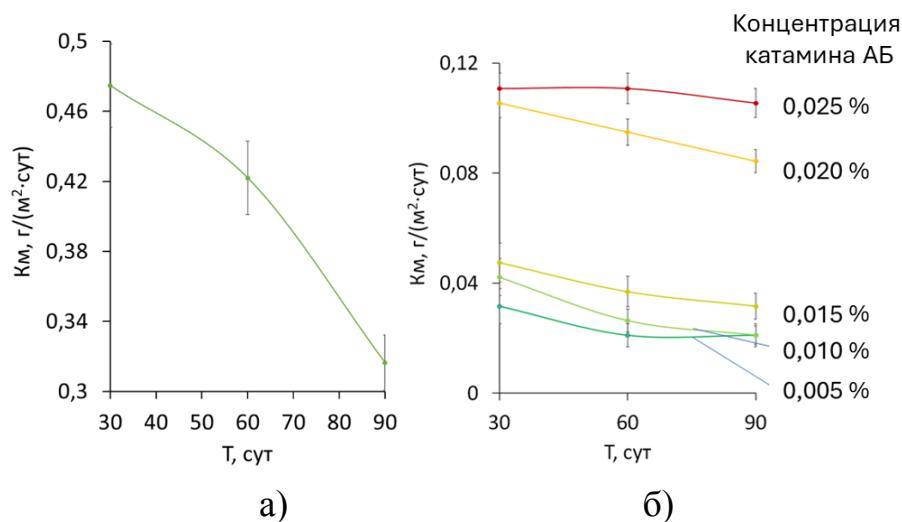


Рисунок 3. Зависимость скорости коррозии вольфрама от длительности экспозиции в растворе 3% NaCl при полном погружении: а) без катамина АБ; б) с катамином АБ различной концентрации

В результате длительной экспозиции в фоновом растворе, вольфрам показал достаточно высокую скорость коррозии, достигающую $0,5 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$, которая снижается с течением времени до величин порядка $0,3 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$, что объясняется образованием пленки продуктов коррозии на поверхности вольфрама, которую наблюдали визуально.

При добавлении катамина АБ скорость коррозии существенно снижается и достигает величину порядка $0,03 \text{ г/м}^2\cdot\text{сут}$ при концентрации катамина АБ равной 0,005% в растворе 3% NaCl, таким образом, более чем на порядок снижая скорость коррозионного растворения вольфрама.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № 122011300078-1) в рамках темы Т-1.1 Задача 6 программы научных исследований и технологических работ Совместного Российско-Вьетнамского

Тропического научно-исследовательского и технологического центра на 2025 – 2029 годы.

Выводы:

1. Проведено исследование коррозионно-электрохимического и коррозионного поведения вольфрамовых покрытий в растворе 3% NaCl в присутствии катамина АБ различных концентраций.
2. Показано, что введение катамина АБ в 3% NaCl подавляет протекание анодного процесса растворения вольфрама, снижая предельную величину анодного тока с 100 до 5 мА/см² при наиболее эффективной концентрации катамина АБ равной 0,005%.
3. Определена скорость коррозии вольфрама при различных концентрациях Катамина АБ, и показано, что введение 0,005% катамина АБ в водный раствор 3% NaCl снижает величину скорости коррозии с 0,3 до 0,03 г/м²·сут.

Список литературы

1. E. Lassner and W.D. Schubert, Tungsten. Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds, Springer, 1999, 422 pp.
2. Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.Л. Гончаров, В.В. Душик, Н.Г. Ануфриев, Ю.П. Топоров и Н.В. Рожанский, Износостойкие противокоррозионные покрытия для экстремальных условий работы в нефтегазовой индустрии, *Коррозия: материалы, защита*, 2011, № 2, 28–33.
3. В.В. Душик, А.А. Шапоренков и Н.А. Шапагина, Перспективные антикоррозионные покрытия на основе вольфрама, его сплавов и соединений, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2023, 1, № 1, 80–123.
4. А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан, и В.В. Душик, Коррозионное поведение защитных CVD покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в растворе соляной кислоты и сероводорода, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2024, 4, № 2, 45–58. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58)
5. Патент США US 4719035 A, Corrosion inhibitor formulation for molybdenum tungsten and other metals, Miles R. Palmer, Kirtland, N. Mex, Заявитель и патентообладатель The United States of America as represented by the Secretary of the Air Force, Washington, D.C., Опубликовано: 26.06.1986.
6. Патент EP 2860274A2, Hard material and method of making the same from an aqueous hard material milling slurry, S. Gopalrao, R. Rengarajan, R.S. Rao and A. Rukhsar, Kennametal India LTD, Опубликовано: 08.06.2016.

-
7. Патент RU 2744336 C1, *Водная суспензия, содержащая органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации, и способ получения защитных пленок на поверхности вольфрама и покрытий на его основе из водной суспензии, содержащей органосилан, ингибитор коррозии и промотор поликонденсации*, Н.А. Гладких, В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.В. Шапагин, Ю.Б. Макарычев, А.В. Гордеев и А.И. Маршаков, (Ru), Опубликовано: 05.03.2021.
 8. N.A. Shapagina, A.V. Shapagin and V.V. Dushik, Methods of formation of protective inhibited polymer films on tungsten, *Int. J. Mol. Sci.*, 2023, **24**, no. 19, 14412. doi: [10.3390/ijms241914412](https://doi.org/10.3390/ijms241914412)
 9. U.S. Rykalina, A. M. Semiletov, V. V. Dushik, E.A. Ruban and Yu.I. Kuznetsov, Hydrophobization of tungsten carbide coatings, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2025, **14**, no. 2, 980–994. doi: [10.17675/2305-6894-2025-14-2-28](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2025-14-2-28)
 10. R.P. Meethal, P. Jalalzai, N. Muskan, S. Kumar, J. Peter, A. Klipp, T. Kim and J. Park, Benzethonium chloride as a tungsten corrosion inhibitor in neutral and alkaline media for the post-chemical mechanical planarization application, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **643**, 465–479. doi: [10.1016/j.jcis.2023.04.012](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.04.012)
 11. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov and Yu.I. Kuznetsov, Effect of nitrogen-containing inhibitors on the corrosion inhibition of low-carbon steel in solutions of mineral acids with various anionic compositions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 4, 1566–1586. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-4-12](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-4-12)
 12. Ya.G. Avdeev, T.E. Andreeva and K.L. Anfilov, Effect of some organic surfactants on the corrosion behavior of low-carbon steel in hydrochloric acid solution, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2023, **12**, no. 3, 1052–1064. doi: [10.17675/2305-6894-2023-12-3-15](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2023-12-3-15)
 13. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov, E.P. Rukhlenko and Yu.I. Kuznetsov, Inhibitory protection of copper in acetic acid solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 1, 302–313. doi: [10.17675/2305-6894-2020-10-1-17](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2020-10-1-17)
 14. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov, E.P. Rukhlenko and Yu.I. Kuznetsov, Inhibitor protection of copper in citric acid solutions, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2021, **10**, no. 3, 911–923. doi: [10.17675/2305-6894-2021-10-3-5](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2021-10-3-5)
 15. Ya.G. Avdeev, K.L. Anfilov, V.S. Ivanova, T.E. Andreeva, S.Yu. Rybakov, Specifics of brass corrosion in solutions of some organic acids, *Int. J. Corros. Scale Inhib.*, 2024, **13**, no. 3, 1501–1519. doi: [10.17675/2305-6894-2024-13-3-8](https://doi.org/10.17675/2305-6894-2024-13-3-8)
 16. M. Anik, Anodic Behavior of Tungsten in $H_3PO_4-K_2SO_4-H_2SO_4/KOH$ Solutions, *Turk. J. Chem.*, 2002, **26**, no. 6, 915–924.
 17. Y.J. Seo and S.W. Park, Application of potential-pH diagram and potentiodynamic polarization of tungsten, *Transactions on electrical and electronic materials*, 2009, **7**, no. 3, 108–111. doi: [10.4313/TEEM.2006.7.3.108](https://doi.org/10.4313/TEEM.2006.7.3.108)

Inhibition of corrosion of tungsten by catamine AB in a neutral aqueous environment

A.V. Tyun'kov¹, V.V. Dushik² and Ye.A. Ruban²

*1 National University of Science and Technology «MISIS», 4-1, Leninsky prospect,
119049, Moscow, Russian Federation*

*2 Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry Russian Academy of
Sciences, 31-4, Leninsky prospect, 119071, Moscow, Russian Federation*

E-mail: v.dushik@gmail.com

Abstract

At present, tungsten coatings are widely used in the chemical and oil and gas industries, particularly those obtained by chemical vapor deposition (CVD). Under atmospheric conditions, such coatings are subject to corrosion that can destroy a tungsten coating within one year. To address this problem, our article tested an aqueous solution of Catamin AB, which had not previously been applied to tungsten coatings. The article demonstrates the effectiveness of this inhibitor solution at various concentrations and identifies its effective concentration as 0.010% Catamin AB.

Keywords: tungsten, corrosion, inhibitor.