

УДК 621.793.162

История развития коррозионных исследований металлов в ИФХЭ РАН. Фторидный процесс получения защитных покрытий на основе вольфрама и его соединений

В.В. Душик, В.П. Кузьмин, Т.В. Рыбкина и Н.В. Рожанский

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), 119071, г. Москва, Ленинский проспект. 31, корп. 4

*E-mail: v.dushik@gmail.com

Аннотация

Представлена научно-историческая реконструкция становления и развития отечественной школы химического осаждения вольфрама из газовой фазы, формировавшейся в Институте физической химии АН СССР с 1950-х гг. по настоящее время. Показаны предпосылки возникновения работ, роль ключевых исследователей, эволюция теоретических представлений о механизме процесса, технологические достижения и промышленное распространение разработанных покрытий. Особое внимание уделено фторидному методу восстановления WF_6 водородом, созданию высокотемпературных покрытий, исследованию структурно-механических свойств, развитию газофазного легирования и синтеза карбидных и многослойных композитных материалов на основе вольфрама. Приведены результаты исследований физико-химических свойств и защитных характеристик покрытий, формируемых газофазным методом, получившим дальнейшее развитие в начале XXI века.

Ключевые слова: химическое осаждение из газовой фазы; вольфрамовые покрытия; восстановление WF_6 ; фторидный CVD-процесс; карбиды вольфрама; коррозия.

Поступила в редакцию 8.12.2025 г.; После доработки 10.12.2025 г.; Принята к публикации 12.12.2025 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-4-147-167](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-4-147-167)

Введение

Развитие технологий химического осаждения металлов из газовой фазы (CVD) сыграло ключевую роль в становлении современной высокотемпературной техники, микроэлектроники и специальных областей материаловедения. Среди этих технологий особое место занимает процесс химического осаждения вольфрама,

одного из наиболее тугоплавких и химически инертных металлов. Интерес к вольфраму значительно возрос в середине XX века, когда в связи с развитием ракетно-космической техники потребовались материалы, способные выдерживать экстремальные тепловые и механические нагрузки. Традиционные методы металлургического получения вольфрама и его сплавов ограничивали возможности формирования тонких, равномерных и высокочистых покрытий на сложнопрофильных конструктивных элементах. В этих условиях газофазные методы осаждения, основанные на восстановлении летучих соединений вольфрама, стали рассматриваться как перспективный путь создания теплозащитных и функциональных слоёв нового поколения.

Формирование отечественной школы химического осаждения вольфрама из газовой фазы началось в Институте физической химии АН СССР в 1950-е годы и постепенно превратилось в разветвлённое научное направление, включающее исследования механизма кристаллизации, термодинамики и кинетики процессов, разработку промышленных технологий и внедрение покрытий в серийное производство. На ранних этапах ключевую роль сыграли исследования по восстановлению гексафторида вольфрама водородом — фторидному CVD-процессу, который в дальнейшем стал основой как для получения массивных вольфрамовых слоёв, так и для синтеза его сплавов и карбидов. Уникальные свойства WF_6 — высокая летучесть, химическая чистота и доступность промышленного синтеза — позволили создать научно-техническую платформу, определившую развитие направления на десятилетия.

Выдающийся вклад в становление этого направления внесли исследователи ИФХ АН СССР, которые не только разработали экспериментальные методы изучения процессов осаждения, но и предложили оригинальные модели механизма химической кристаллизации. Работы, посвящённые хемосорбционным стадиям преобразования WF_6 , роли водорода, формированию активных центров и самоорганизации растущих кластеров, позволили перейти от эмпирических описаний к построению физико-химической теории осаждения тугоплавких металлов. Не менее значимой стала разработка технологий промышленного нанесения вольфрамовых покрытий, которые нашли применение в ракетных соплах, сверхмощных СВЧ-приборах, рентгеновских анодах, ядерной технике и тонкоплёночной электронике.

На последующих этапах исследования были расширены за счёт изучения газофазного легирования вольфрама переходными металлами, что позволило получать сплавы с улучшенными механическими и пластическими характеристиками. Одновременно развивались работы по синтезу карбидов и многослойных композитных покрытий, что открыло новые возможности для повышения эрозионной, коррозионной и износостойкости конструкционных материалов. К началу XXI века отечественная школа сформировала уникальный

комплекс знаний, технологий и материалов, не имеющий прямых аналогов в мировой практике.

Настоящая работа посвящена систематизации и научно-историческому осмыслению этого комплекса исследований. Рассмотрены предпосылки возникновения работ, вклад ведущих учёных, эволюция теоретических представлений, ключевые экспериментальные и технологические достижения, а также современное состояние и промышленное использование покрытий, получаемых фторидным методом химического осаждения из газовой фазы.

Развитие низкотемпературного метода осаждения вольфрама из газовой фазы

С середины 1950-х годов стремительное развитие ракетно-космической техники в СССР обусловило необходимость создания новых высокотемпературных материалов и защитных покрытий, способных работать при экстремальных термических и механических нагрузках. В этот период в Институте физической химии АН СССР под руководством профессора Ю.Н. Голованова сформировалось научное направление, ориентированное на разработку технологии химического осаждения вольфрама из газовой фазы. Потребности твердотопливных ракет, в частности задача обеспечения долговечности и термостойкости сопловых вкладышей, стали фундаментальным стимулом к исследованию фторидного процесса, основанного на восстановлении гексафторида вольфрама водородом. Именно в лаборатории высокотемпературной и радиационно-химической коррозии была создана группа А.И. Красовского, положившая начало систематическим исследованиям химического осаждения металлов из газовой фазы [1].

Толчок к развитию работ дал заведующий лабораторией гальванических процессов А.Т. Ваграмян, обращавший внимание на перспективность методов формирования покрытий, не связанных с электрохимическими подходами. В 1961 году его ученик А.И. Красовский начал исследования по процессу восстановления WF_6 водородом, что стало отправной точкой формирования отечественной школы CVD-осаждения тугоплавких металлов. Ключевой задачей на ранней стадии стал синтез WF_6 высокой чистоты, и эту работу успешно выполнила к.х.н. В.В. Тяпкина, обладавшая опытом работы с высокоагрессивными фторсодержащими газами. Позднее производство фторида было перенесено на промышленную основу на одном из филиалов Государственного института прикладной химии (ГИПХ) под Ленинградом.

Фундаментальные исследования физико-химического механизма процесса выполнялись В.Л. Зотовым и В.П. Кузьминым под руководством А.И. Красовского. Был проведён детальный термодинамический анализ возможных путей восстановления WF_6 , исследованы макрокинетические зависимости скорости роста от парциального давления WF_6 , и температуры подложки (Рисунок 1, 2), а также парциальных давлений водорода, фтороводорода и скорости реакционной смеси при

давлении реакционной смеси равным 1 атм. Ключевым достижением стал оригинальный метод получения экспериментальных данных – осаждение вольфрама внутри равнонагретой медной трубки с последующим удалением медной оболочки в растворе HNO_3 и поэлементным анализом массы кольцевых фрагментов. Эта методика позволила получать развернутые картины распределения скорости роста вдоль реакционного объема, что существенно повысило точность построения кинетических моделей [2].

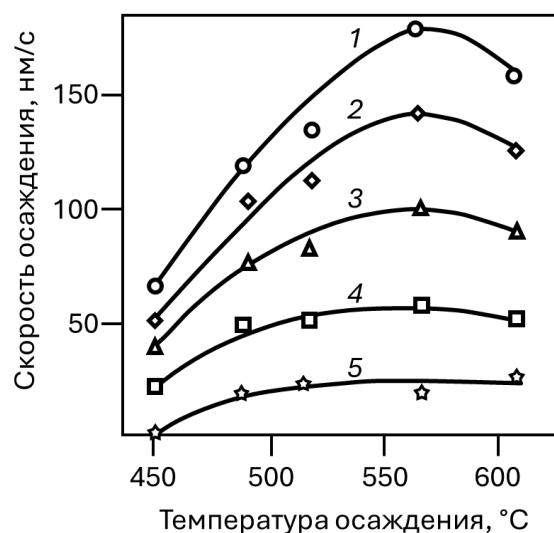


Рисунок 1. Зависимость скорости осаждения вольфрама от температуры при различных значениях парциального давления гексафторида вольфрама, атм: 1 – 0,025; 2 – 0,02; 3 – 0,015; 4 – 0,01; 5 – 0,005

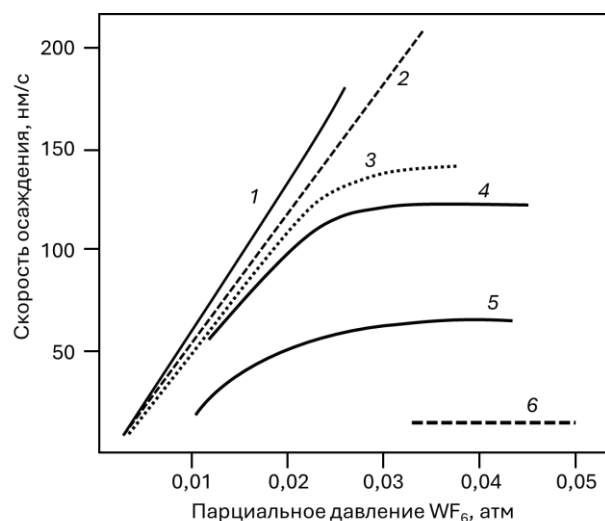


Рисунок 2. Зависимость скорости осаждения вольфрама от парциального давления гексафторида вольфрама при различных температурах: 1 – 565; 2 – 605; 3 – 520; 4 – 490; 5 – 450; 6 – 400

Полученные покрытия отличались чрезвычайно высокими характеристиками: толщиной до 3–5 мм, концентрацией примесей не выше 10^{-3} вес.%, плотностью, близкой к теоретической, и рекордной скоростью роста до 1 мм/ч при t около 500°C , что на десятки сотен градусов ниже температуры плавления вольфрама. После установления физических и механических свойств покрытий была разработана лабораторная технология нанесения их на сопловые вкладыши твердотопливных ракет, а позднее — организовано промышленное производство в КБ академика В.П. Макеева при участии Ю.Н. Токаева и В.П. Кузьмина.

Параллельно расширялся спектр научных исследований, связанных со структурой, механикой и кристаллизацией получаемых слоёв. Важный вклад внесли Р.К. Чужко, О.А. Балаховский и И.В. Кириллов, изучавшие металловедческие аспекты материала. Было показано, что вольфрам, полученный фторидным методом, по механическим характеристикам практически не уступает металлургическому, а температурные и деформационные параметры рекристаллизации соответствуют значениям для массивного металла. Особое внимание уделялось текстуре роста: изменение состава реакционной смеси и, прежде всего, повышение парциального давления HF приводило к смене текстуры с $[100]$ на $[111]$. В дальнейшем работы В.Р. Трегулова позволили получить текстуру $[110]$, представляющую интерес для термоэмиссионных преобразователей энергии благодаря высокой работе выхода электронов.

Существенное развитие теоретических представлений о механизме кристаллизации связано с работами д.х.н. Р.К. Чужко, предложившего ударно-адсорбционный механизм, в котором адсорбция водорода играет ключевую роль в процессах перестройки поверхности. Однако последующие исследования показали, что традиционные модели не учитывают многостадийность химических превращений. Этот пробел был восполнен спустя два десятилетия благодаря работам д.х.н. Ю.В. Лахоткина, который впервые применил метод спектроскопии *in situ* для исследования состава хемосорбционного слоя и обнаружил присутствие низших фторидов вольфрама, играющих определяющую роль в формировании активных центров кристаллизации [3]. На основании совокупности данных была сформулирована последовательная модель химической кристаллизации, учитывающая процессы травления, зарождения и роста в плотном хемосорбированном слое (Рисунок 3). Эти работы существенно продвинули теорию CVD-осаждения вольфрама и заложили фундамент для дальнейшего изучения самоорганизации кластеров на поверхности, а также для разработки химического механизма кристаллизации вольфрама из смеси его гексафторида и водорода (Рисунок 4) [4].

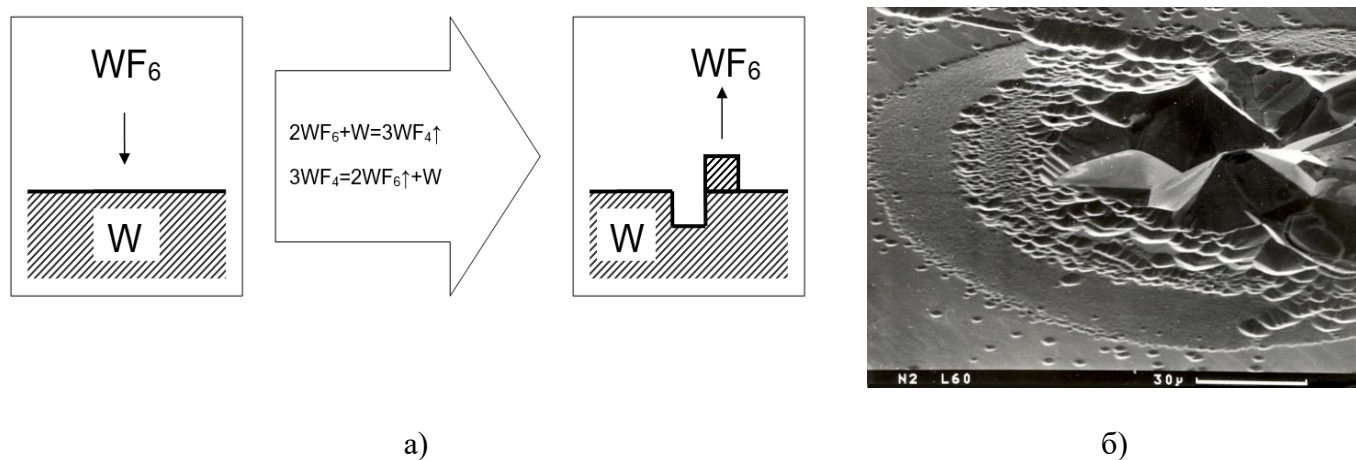


Рисунок 3. Травление вольфрама в среде его гексафторида: а) механизм травления поверхности вольфрама гексафторидом вольфрама; б) СЭМ изображение кристаллографической грани W(100) после экспозиции в среде WF_6

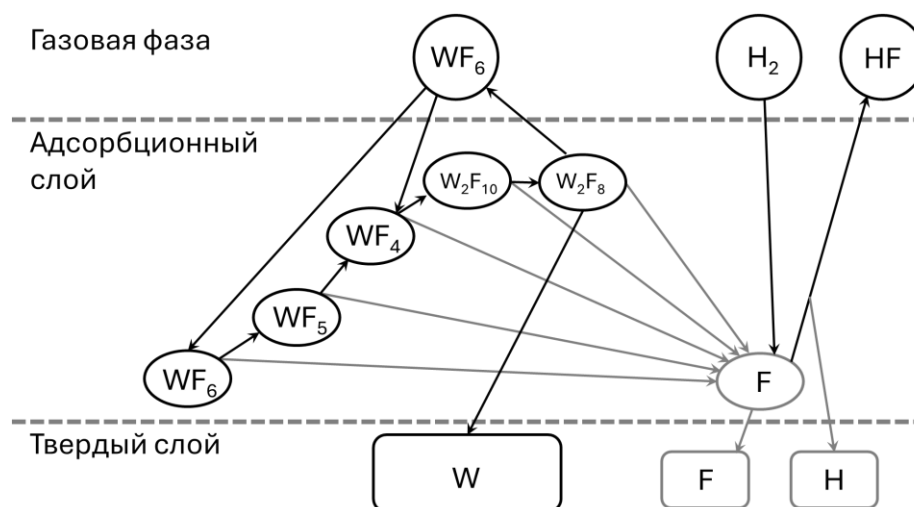


Рисунок 4. Химический механизм образования вольфрама из смеси WF_6 и водорода

Предложенный механизм наиболее полно соответствует экспериментальным данным по осаждению вольфрама из газовой фазы, сформулирован на основе кинетического анализа 159 элементарных реакций, которые могут протекать в гетерогенной системе, и представляет собой наиболее вероятный путь протекания химических превращений. Газообразный гексафторид вольфрама химически адсорбируется на металлической поверхности (в работе рассматривается поверхность вольфрама, поскольку такой подход наиболее универсальный). Затем от адсорбированного гексафторида вольфрама отщепляется фтор, образуя адсорбированный пентафторид WF_5 , который в свою очередь разлагается с образованием тетрафторида WF_4 . Прямое экспериментальное подтверждение существования адсорбированных пента и тетрафторида вольфрама при водородном

восстановлении гексафторида вольфрама водородом на вольфрамовой подложке было зафиксировано *in situ* на Фурье спектрометре [5]. Далее, при бомбардировке адсорбированного тетрафторида газообразным гексафторидом вольфрама, образуется димер W_2F_{10} . Затем W_2F_{10} трансформируется в W_2F_8 , который впоследствии беспрепятственно диссоциирует на газообразный гексафторид, адсорбированный фтор и металлический вольфрам. Согласно расчету в цепи химического превращения гексафторида вольфрама лимитирующими при температуре подложки 873 К являются две стадии с близкими скоростями реакции (стадия трансформации WF_6 в WF_5 и W_2F_{10} в W_2F_8). Однако при снижении температуры до 723–793 К, температурная область практического применения процесса осаждения вольфрама, первая реакция будет лимитировать процесс в целом. Важно подчеркнуть, что энергия активации первой стадии в цепи превращений (89,9 кДж/моль) почти точно совпадает с величиной кажущейся энергии активации брутто-процесса осаждения (87,8 кДж/моль).

В ходе процесса синтеза вольфрама фтор, вследствие высокой энергии адсорбции, блокирует центры кристаллизации, ингибируя тем самым процесс синтеза. Для дальнейшего протекания процесса фтор должен быть удален с поверхности. Водород в данном случае играет роль агента, связывающего фтор и удаляющего его с поверхности в виде HF. Однако не весь адсорбированный фтор удаляется с поверхности таким образом. Часть его остается на поверхности и захоранивается в растущем слое, что актуально также и для атомарного водорода, который также может включаться в структуру осажденного покрытия.

Практическая востребованность технологии привела к широкому внедрению процесса осаждения вольфрама и его сплавов в различных областях промышленности. В сотрудничестве с Пермским научно-исследовательским технологическим институтом (ПНИТИ) было организовано производство сопловых вкладышей ракетной техники, где покрытие из вольфрама толщиной свыше 3 мм обеспечивало необходимую термозащиту. Одновременно была решена задача защиты медных анодов и замедлителей в сверхмощных СВЧ-приборах на предприятиях «Тантал», НПП «Исток» и НИИ «Титан».

Химическое осаждение сплавов и соединений вольфрама

Проблема природной низкотемпературной хрупкости вольфрама, характерная для металлургических методов получения, стимулировала исследования по газофазному легированию. В группе Ю.В. Лахоткина проведено систематическое изучение особенностей совместного осаждения вольфрама с переходными металлами V–VII групп. Термодинамический анализ систем $Me-W-F-H$ ($Me = V, Nb, Ta, Mo, Re$) в сочетании с экспериментальными данными позволил установить зависимости состава и выхода процесса от условий проведения реакции [6, 7]. Особо значимым оказался феномен синергетического повышения прочности и

пластичности при легировании вольфрама рением: в ряде работ Ю.В. Лахоткина показано, что добавка Re способна в 2–4 раза повышать механические характеристики покрытия в высокотемпературной области и существенно снижать порог хрупкости [8].

Фторидный процесс оказался эффективен не только при получении сплавов, но и в синтезе карбидов вольфрама. Работы А.И. Красовского, И.Л. Синани и В.П. Кузьмина показали возможность получения полукарбида W_2C , субкарбида W_8C и их смесей при использовании пропана в качестве источника углерода [1]. Позднее эта методика была развита для получения карбидов WC , WC_{1-x} , W_2C , W_3C и широкого спектра многофазных композиций при пониженном давлении [9]. Метод позволял целенаправленно синтезировать более 20 различных типов покрытий с толщиной 12–20 мкм и микротвердостью 25–37 ГПа, что обеспечивало уникальные эксплуатационные свойства.

Испытания износостойкости показали, что абразивная стойкость W_2C превышает стойкость твердого сплава ВК-6 почти вдвое, а при наличии смазки – в 20 раз, что выводит материал в лидеры среди покрытий для трущихся и эрозионно-нагруженных узлов (Рисунок 5).

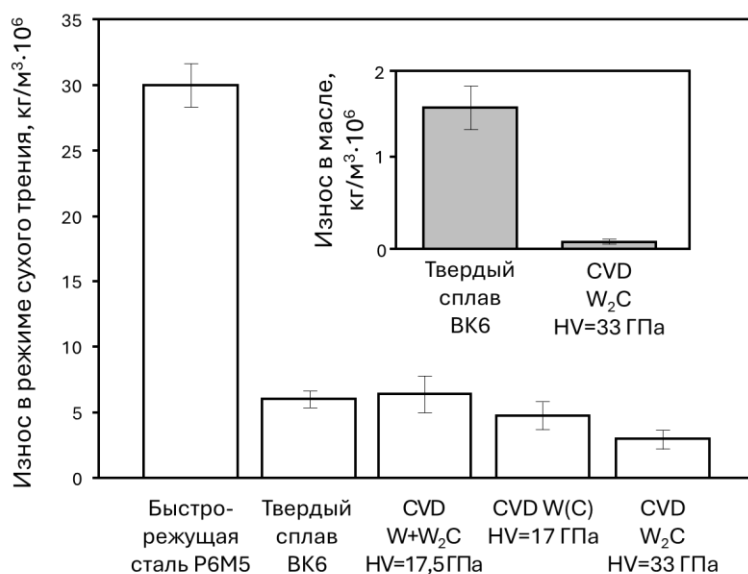


Рисунок 5. Показатели износостойкости CVD покрытий на основе вольфрама и его соединений в сравнении с износостойкостью быстрорежущей стали Р6М5 и твердого сплава ВК6 [9-11]

Особый интерес представляют композитные многослойные покрытия, состоящие из чередующихся сверхтвердых карбидных и относительно пластичных вольфрамовых слоёв. Их средняя твердость изменяется в диапазоне 16–29 ГПа, а толщина достигает 50 мкм. Эти покрытия отличаются высокой эрозионной стойкостью и позволяют гибко регулировать сочетание прочности и пластичности

посредством варьирования количества и толщины слоёв. В отличие от газотермического напыления и физических методов осаждения PVD, фторидный CVD-процесс обеспечивает равномерное покрытие изделий сложной формы и значительно более высокую плотность и однородность слоёв. Однако, возможности метода не ограничиваются осаждением только W и его карбидов. Большой прорыв в разработке защитных покрытий в системе W–C был достигнут в области малых концентраций углерода, где были получены покрытия состава $\alpha\text{W} + \text{W}_2\text{C}$, представляющий собой нанокompозитный материал с кластерами карбида вольфрама с характерным размер около 5 нм, $\alpha\text{-W(C)}$ и $\beta\text{-W(C)}$, представляющие собой неравновесные твердые растворы углерода в вольфраме. Были определены условия их осаждения из смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана, которые показаны в виде диаграммы на Рисунке 6.

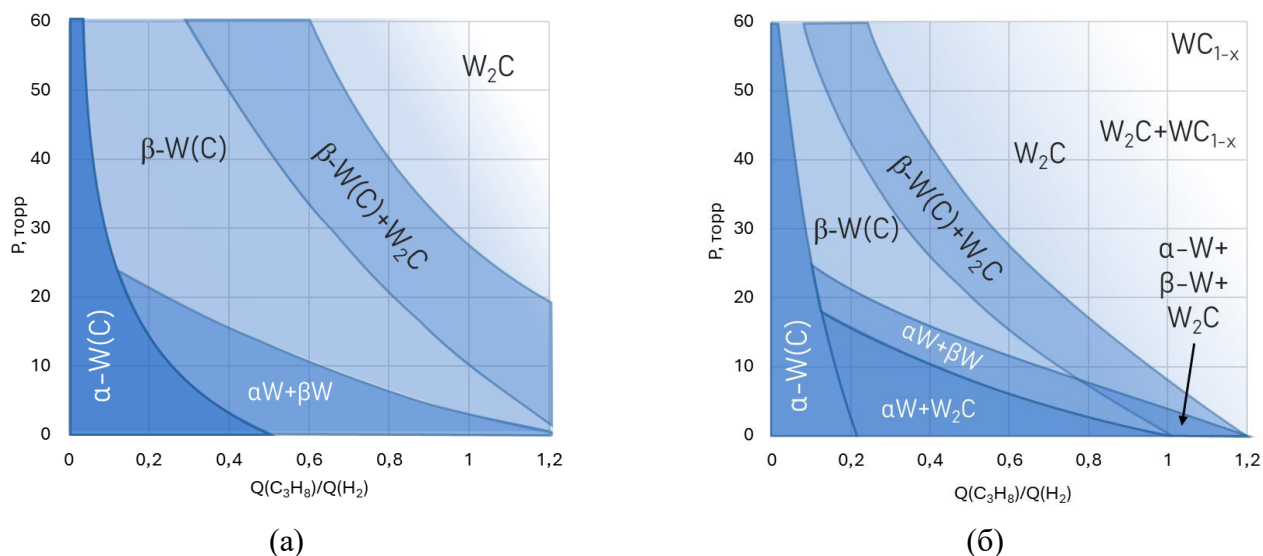


Рисунок 6. Условия осаждения покрытий системы W - C из смеси гексафторида вольфрама, водорода и пропана при температурах: а) 500°C; б) 600°C

Путем анализа условий осаждения покрытий системы W–C было установлено, что в рамках соотношения расходов пропана и водорода в пределах от 0 до 1,2, давлениях от 0 до 60 мм. рт. ст. и температурах 500°C и 600°C могут быть получены следующие составы: $\alpha\text{-W}$, $\alpha\text{-W(C)}$, $\beta\text{-W(C)}$, $\alpha\text{-W(C)} + \beta\text{-W(C)}$, $\alpha\text{-W} + \text{W}_2\text{C}$, $\beta\text{-W(C)} + \text{W}_2\text{C}$, W_2C , $\alpha\text{-W} + \beta\text{-W(C)} + \text{W}_2\text{C}$, $\text{W}_2\text{C} + \text{WC}_{1-x}$ и WC_{1-x} .

Были установлены следующие особенности влияния отдельных параметров процесса на образование фаз в получаемых покрытиях:

- повышение температуры процесса увеличивает возможность образования фаз с более высоким содержанием углерода, то есть при прочих равных повышение температуры позволяет получить высшие карбиды вольфрама, когда при низких

температурах высшие карбиды получают при более высоких соотношениях расходов пропана и водорода;

- понижение температуры процесса увеличивает область формирования фаз β -W(C) и α -W(C) и снижает возможность образования смесей α -W(C) + W₂C;

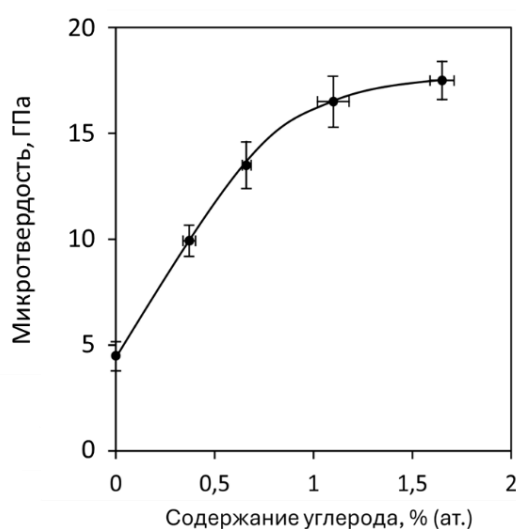
- повышение давления процесса увеличивает возможность образования фаз с высоким содержанием углерода, в том числе фазы карбидов вольфрама и β -W(C);

- понижение давления увеличивает возможность образования смесей α -W + W₂C, которая конкурирует с фазовой композицией α -W(C) + β -W(C) или фазой β -W(C);

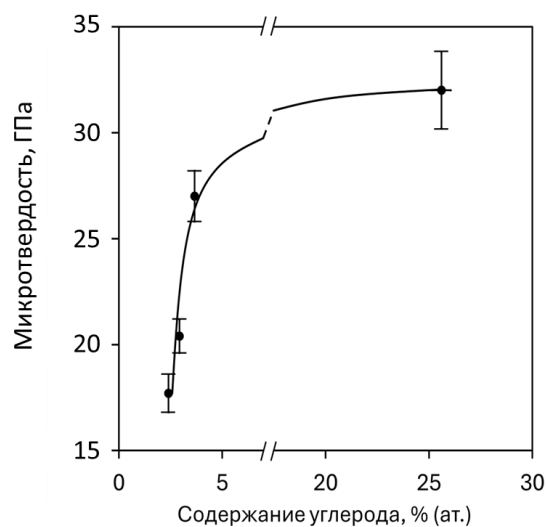
- понижение соотношения расходов пропана и водорода позволяет получать составы с низким содержанием углерода: α -W(C) и β -W(C).

Таким образом, одни и те же фазовые композиции могут быть получены при разном наборе значений параметров процесса, что позволяет получать их в случае, если для изделия требуется увеличить равномерность осаждаемого слоя путем понижения давления, или понизить температуру процесса во избежание искажения геометрических размеров детали.

Главной особенностью полученных покрытий является их повышенная твердость по сравнению с чистым вольфрамом (Рисунок 7), при высокой трещиностойкости, что обусловлено наличием металлической фазы вольфрама, а следовательно, и более высокой износостойкости (на Рисунке 5 указано значение износа покрытия CVD α -W(C) в сравнительных испытаниях).



(а)



(б)

Рисунок 7. Зависимость микротвёрдости покрытий от концентрации углерода в слоях:
а) α -W(C); б) β -W(C)

Доказательством того, что полученные слои представляют собой метастабильные твердые растворы углерода в вольфраме, явился эксперимент по отжигу полученных покрытий в вакууме, результаты которого схематично изложены на Рисунке 8.

В ходе исследований установлено, что после отжига, проводимого в отсутствие внешних источников углерода, в исходно однофазном вольфраме формируются карбидные фазы, и это сопровождается снижением твердости покрытия. Такой противоречивый результат доказывает наличие углерода в виде неравновесного твердого раствора в вольфраме и определяющую роль в формировании повышенной твердости слоя. Дифференциально-сканирующая калориметрия не выявила тепловых эффектов, характерных для данного фазового превращения, что обусловлено низким содержанием углерода и, как следствие, малой долей карбидных фаз в отожженном материале.

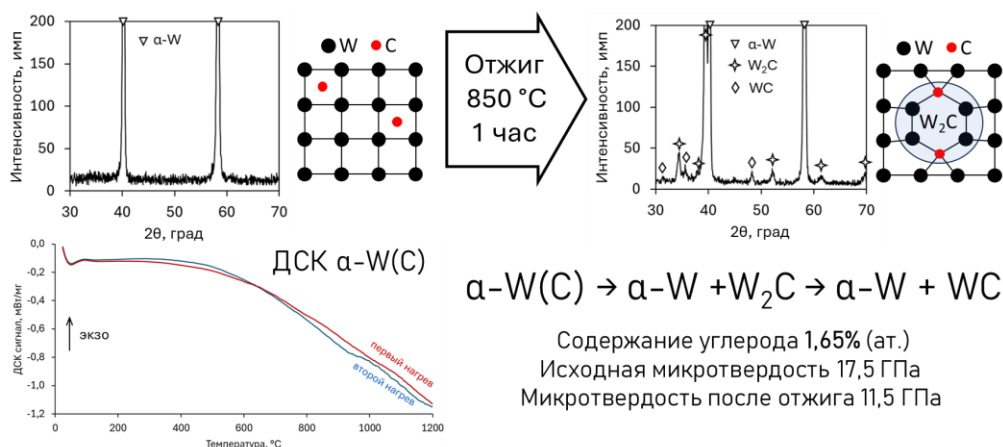


Рисунок 8. Доказательство образования неравновесного твердого раствора углерода в вольфраме в CVD процессе

Результаты, полученные в работах в период с 2000 по 2015 годы и подтвержденные исследованиями вплоть до 2025 года, позволили развить физико-химическую модель осаждения покрытий системы W–C [12], что дало более глубокое понимание особенностей протекания процесса и возможностей управления свойствами осаждаемых слоев.

Исследования антикоррозионной способности CVD покрытий на основе вольфрама и его соединений

Начиная с 2009 года, проводятся систематические исследования CVD-покрытий системы W–C в контексте их коррозионной стойкости и защитных характеристик. Мотивировкой для таких работ стали перспективы применения покрытий в химической и нефтегазовой промышленности, а также необходимость

экспериментального подтверждения того, насколько хорошо коррозионная стойкость вольфрама и его карбидов реализуется при использовании в виде тонких покрытий. Наибольший вклад в понимание особенностей коррозионно-электрохимического поведения покрытий системы W–C был внесен группой, а в последствии и лабораторией В.В. Душика, что нашло отражение в работах [10, 11, 13–25].

Были определены ключевые показатели коррозионно-защитных свойств покрытий системы W–C:

- покрытия на основе вольфрама с малым содержанием углерода в отношении коррозионно-электрохимического поведения практически идентичны металлургическому вольфраму (Рисунок 9) во всем диапазоне рН водных сред, несмотря на отличия в составе и способе получения;
- покрытия на основе вольфрама демонстрируют высокую коррозионную стойкость в растворах кислот [10, 11, 14, 15, 22], включая соляную, серную и азотную, а также растворы сероводорода, при этом скорость коррозии не превышает 15 мкм/год;
- покрытия карбидами вольфрама также обладают высокой коррозионной стойкостью в кислых средах [10, 13], однако не выдерживают длительных экспозиций по причине растрескивания;
- покрытия на основе вольфрама обладают высокой коррозионной стойкостью в нейтральных средах, однако скорость коррозии может существенно возрасти при облегчении доступа кислорода к поверхности, например при движении коррозионной среды [11, 17, 18], или при испытаниях в камере соляного тумана [11];
- в щелочных неперемешиваемых средах естественной аэрации покрытия также устойчивы, корродируя со скоростью не выше 25 мкм/год, несмотря на отсутствие пассивности материала покрытия [11, 16].

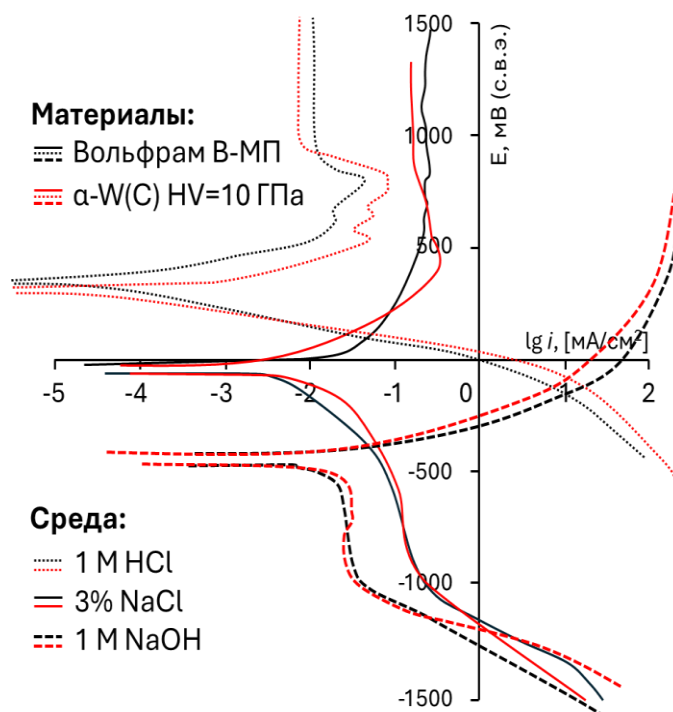


Рисунок 9. Поляризационные кривые в средах 1 М НСl, 1 М NaOH, и 3% NaCl, снятые на металлургическом вольфраме марки В-МП и покрытии CVD α -W(C) микротвердостью 10 ГПа

Ключевой и в некоторой степени уникальной особенностью CVD покрытий на основе вольфрама и его соединений является низкая пористость, которая не превышает 0,02% [15, 22], что в совокупности с высокой коррозионной стойкостью материала покрытий и их высокой износостойкостью открывает широкие перспективы их использования, которые не ограничиваются исключительно аппаратами химического и нефтегазового комплекса. В частности, были проведены исследования CVD вольфрама как защитного материала для стенок контейнеров хранения радиоактивных отходов [23], где он продемонстрировал многообещающие противокоррозионные показатели, в том числе и в условии биообрастания. Продолжая тему ядерной энергетики, рассмотрим её перспективное направление – термоядерный синтез, который представляет собой процесс объединения лёгких атомных ядер в более тяжёлые, сопровождающийся высвобождением значительной энергии. Для его устойчивого протекания требуется создание и удержание плазмы при температурах порядка сотен миллионов градусов, что формирует исключительные требования к материалам, обращенным к плазме. Именно поэтому в устройствах типа токамаков и стеллараторов традиционно рассматривается использование вольфрама – материала с одной из самых высоких температур плавления, малой склонностью к эрозии и низким уровнем загрязнения плазмы тяжёлыми примесями.

Однако, несмотря на преимущества, даже высококачественные вольфрамовые покрытия, включая CVD-слои с характерной предельно малой пористостью и высокой коррозионной стойкостью, сталкиваются с рядом ограничений в условиях термоядерных установок. Интенсивные тепловые потоки, нейтронное облучение и циклические тепловые удары способны вызывать накопление дефектов, хрупкость и поверхностную деградацию. Эти процессы усложняют поддержание стабильных эксплуатационных характеристик первой стенки даже при использовании передовых технологий напыления.

В ответ на эти вызовы была предложена альтернативная концепция — жидкометаллическая, или «потеющая», стенка. Её принцип заключается в формировании на поверхности дивертора тонкого слоя жидкого металла, чаще всего лития, который способен непрерывно обновлять поверхность за счёт контролируемого просачивания через пористую или микроструктурированную подложку. Литий не только снижает эрозионные повреждения, но и уменьшает загрязнение плазмы, улучшая её радиационные характеристики. В совокупности это делает жидкометаллическую защиту одним из наиболее перспективных подходов для критических зон будущих термоядерных реакторов.

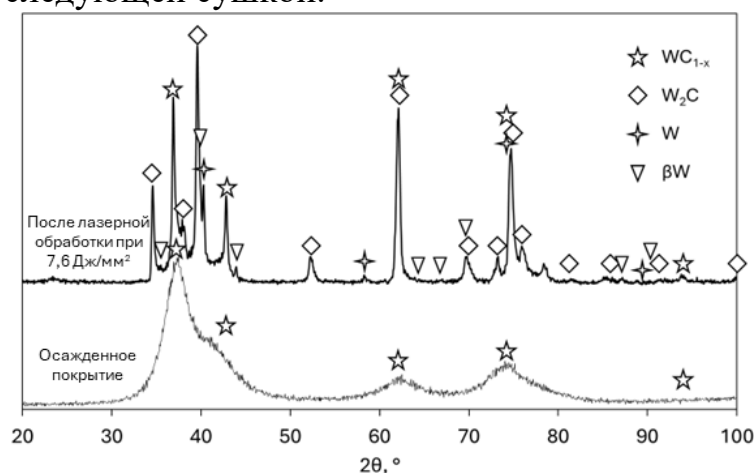
Эта концепция предполагает ряд требований, предъявляемых к подложке, включающие высокую теплопроводность (для отведения избыточных тепловых потоков) и коррозионную стойкость материала в жидком литии. Исследования CVD вольфрама [26, 27] показали его высокую теплопроводность и устойчивость в жидкометаллическом литии, кроме того, слой вольфрама толщиной от 50 до 100 мкм, нанесенный на медь, хорошо изолирует ее от воздействия жидкого щелочного металла, что является следствием отсутствия сквозных дефектов в структуре покрытия.

Вместе с тем начаты исследования, направленные на повышение устойчивости CVD вольфрама и его карбидов к факторам, ограничивающим их практическое применение. Одной из наиболее существенных проблем является их низкая стабильность во влажных атмосферах, что создаёт трудности при межоперационном хранении, особенно после проведения гидроиспытаний. В таких условиях скорость коррозии достигает 50 мкм/год — величины, сопоставимой с толщиной самих покрытий. Это означает, что речь идёт не только о потере товарного вида изделий с покрытиями, но о реальной утрате материала вне условий эксплуатации.

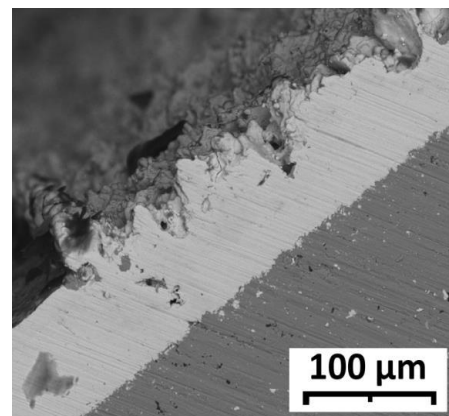
Для улучшения устойчивости CVD покрытий были опробованы два метода: ингибиторная защита и гидрофобизирующая обработка.

В соответствии с общемировой практикой и опытом лаборатории физико-химических основ ингибирования коррозии металлов ИФХЭ РАН, Ю.И. Кузнецовым и А.М. Семилетовым была предложена следующая двухстадийная процедура гидрофобизирующей обработки поверхности карбидовольфрамового покрытия: 1) лазерная обработка (Рисунок 10) для создания необходимой

полимодальной шероховатости; 2) обработка в растворе гидрофобизатора с последующей сушкой.



(a)



(б)

Рисунок 10. Результаты лазерной обработки поверхности карбида вольфрама: а) дифрактограммы исходного покрытия и после лазерной обработки при 7,6 Дж/мм²; б) СЭМ изображение поперечного разреза покрытия после лазерной обработки

В результате лазерной обработки получена развитая поверхность, а глубина обработки достигла 30 мкм, что меньше толщины покрытия. При этом произошел распад исходной фазы WC_{1-x}, однако карбиды в составе покрытия сохранились. Обработка в этанольном растворе октадецилфосфоновой кислоты с последующей сушкой позволила добиться величины краевого угла смачивания порядка 160°, что соответствует супергидрофобности [25]. Таким образом, получена поверхность с водоотталкивающими свойствами. Однако данная обработка предполагает преобразование существенной части покрытия и не сможет обеспечить коррозионную устойчивость на гладкой поверхности, в связи с чем исследуется возможность применения замедлителей коррозии вольфрама в нейтральных средах как в виде контактных ингибиторов [24], так и в составе барьерных органических пленок, состоящих, например, из органосиланов [28].

В работе [24] определены закономерности действия катионного ПАВ – ингибитора катамина АБ на процессы растворения вольфрама в хлоридсодержащих растворах. Установлено, что применение ингибитора коррозии катамина АБ позволяет снизить скорость коррозии вольфрама в водном растворе 3% NaCl естественной аэрации при комнатной температуре, причем степень защиты достигает величин 85–90% уже при концентрации катамина АБ 0,005%–0,015% (Рисунок 11). Показано, что эффективность ингибирования связана с торможением анодного процесса растворения вольфрама.

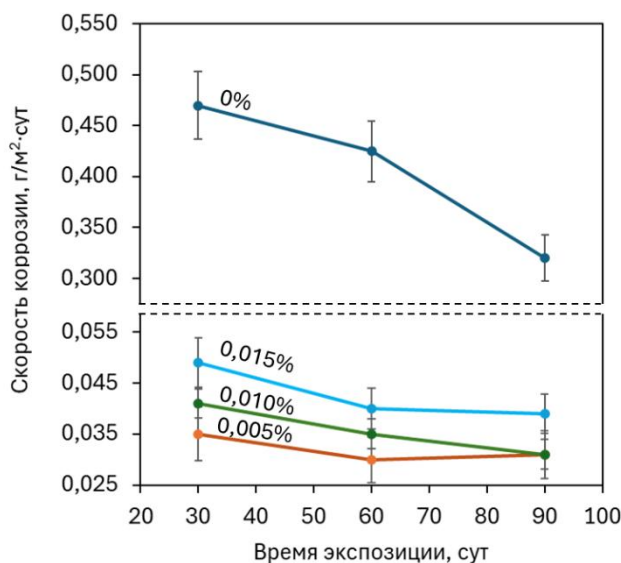


Рисунок 11. Скорость коррозии вольфрама в водном растворе 3% NaCl и различными добавками катамина АБ (концентрация указана на рисунке)

В работах [28, 29] совместно с Н.А. Шапагиной, старшим научным сотрудником лаборатории коррозии металлов в природных условиях ИФХЭ РАН, проведено сравнительное исследование антикоррозионных ингибированных полимерных плёнок на поверхности вольфрама, сформированных из водного раствора ингибированных композиций, содержащих органосилан и ингибиторы коррозии. Формирование плёнок осуществляли двумя способами: посредством длительного выдерживания изделия из вольфрама в модифицирующем растворе и методом катафоретического осаждения. В зависимости от способа формирования плёнок на вольфраме изучена молекулярная организация приповерхностных слоёв, а также исследована структура плёнок. Установлены оптимальные режимы катафоретического осаждения (длительность и плотность тока, подаваемого на образец), обеспечивающие формирование защитной ингибированной полимерной плёнки на поверхности вольфрама. Определены энергетические и термохимические характеристики (метод сидячей капли и дифференциальная сканирующая калориметрия), а также эксплуатационные параметры (адгезионные свойства) и защитная способность пленок в зависимости от метода получения ингибированной полимерной плёнки. На основании совокупности характеристик плёнок, полученных двумя методами, установлено, что метод катафоретического осаждения демонстрирует лучшие показатели по сравнению с методом длительного погружения.

Вторым фактором, ограничивающим практическое применение CVD покрытий системы W–C, является низкая адгезионная прочность этих покрытий к сталям.

Успехов в решении этой проблемы удалось достичь в совместной работе с сотрудниками лаборатории строения поверхностных слоев ИФХЭ РАН А.Б. Дровосековым и В.М. Крутских. В качестве адгезионных слоев были опробованы различные сплавы системы Ni-P, получаемые методом химико-каталитической металлизации (Рисунок 12) [19, 20].

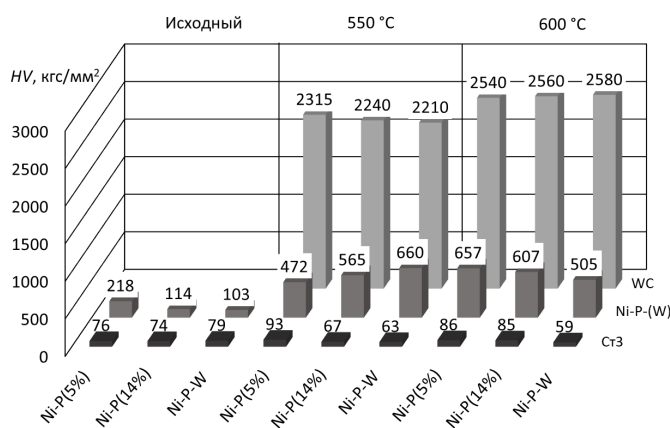


Рисунок 12. Микротвердость слоев многослойного покрытия

Показано, что подслои системы Ni-P не только обеспечивают надежную адгезию карбидовольфрамовых покрытий к углеродистым сталям, но и претерпевают термическую обработку в процессе осаждения финишного CVD слоя. Такая термообработка приводит к увеличению твердости подслоя, что благоприятно сказывается на устойчивости многослойного покрытия к ударным нагрузкам.

Выводы

Развитие фторидного метода химического осаждения вольфрама в ИФХ/ИФХЭ РАН представляет собой уникальный пример формирования комплексного научного направления, объединившего фундаментальные исследования, прикладные разработки и промышленное внедрение. Сочетание глубоких физико-химических исследований, теоретического анализа и технологических инноваций позволило создать широкий спектр материалов — от сверхчистых вольфрамовых покрытий миллиметровой толщины до многослойных наноструктурированных композиций W–C и сплавов W–Re. Эти разработки нашли применение во множестве высокотехнологичных отраслей, а разработанная методология CVD-фторидного осаждения остаётся востребованной и по сей день, являясь одним из наиболее успешных и масштабных достижений отечественной химической науки и материаловедения XX и XXI веков.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (регистрационный номер проекта 125012200581-1)

Список литературы

1. А.И. Красовский, Р.К. Чужко, В.Р. Трегулов и О.А. Балаховский, *Фторидный процесс получения вольфрама: Физико-химические основы. Свойства металла*; Москва: Наука, 1981, 260 с.
2. Ю.Н. Голованов, А.И. Красовский, Р.К. Чужко Р.К. и др., В кн.: Жаростойкие и теплостойкие покрытия. Л.: Наука, 1969, с.330–336
3. Ю.В. Лахоткин и В.Л. Гончаров, Равновесная адсорбция фторидов из газовой фазы на монокристаллах вольфрама, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, № 5, 1–7.
4. Yu.V. Lakhotkin, Chemical mechanisms of tungsten CVD, Proceedings of the Twelfth European Conference on Chemical Vapour Deposition, Barcelona, 1999, Spain, Vol. 9, Pr8. doi: [10.1051/jp4:1999830](https://doi.org/10.1051/jp4:1999830)
5. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii and R.K. Zalavutdinov, IR Study of the Transformation of WF_6 on a W Substrate, *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.*, 2019, **13**, no. 5, 919–924. doi: [10.1134/S1027451019050264](https://doi.org/10.1134/S1027451019050264)
6. М.Б. Маландин, Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин и др. *Термодинамические и кинетические факторы химического осаждения тугоплавких металлов 5-7 групп из газовой фазы их летучих фторидов и водорода*, М., 1987, 10 с. Деп. в ВИНТИ. 10.09.1987, № 6639
7. Yu.V. Lakhotkin, Thermodynamic Aspects of CVD Crystallization of Refractory Metals and Their Alloys. (Chapter in the monograph). In book: *Thermodynamics - Interaction Studies*, Solids, Liquids and Gases, ISBN 978-953-307-563-1, edited by Juan Carlos Moreno-Pirajan. Rijeka, Croatia. InTech, 2011. P. 403-420.
8. Ю.В. Лахоткин и А.И. Красовский, Вольфрам-рениевые покрытия, М.: Наука, 1989, 158 с.
9. В.Л. Гончаров, Физико-химические основы низкотемпературного осаждения карбидов вольфрама и их композиций из летучих фторидов при пониженных давлениях: Дис. канд. хим. наук, М., 2010, 147 с.
10. В.В. Душик, Формирование наноструктурированных карбидовольфрамовых слоев, стойких к коррозионному воздействию: автореф. дис. канд. хим. наук: 05.17.03, М., 2012, 24 с.
11. А.А. Шапоренков, Формирование износостойких антикоррозионных покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама методом химического осаждения из газовой фазы: Дис. канд. хим. наук: – М., 2024, 120 с.

-
12. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii, V.O. Lifshits, T.V. Rybkina and V.P. Kuzmin, The formation of tungsten and tungsten carbides by CVD synthesis and the proposed mechanism of chemical transformations and crystallization processes, *Mater. Lett.*, 2018, **228**, 164–167. doi: [10.1016/j.matlet.2018.06.003](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.003)
 13. Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, В.В. Душик и Т.В. Рыбкина, Новый низкотемпературный метод нанесения твердых наноструктурированных покрытий на изделия сложной формы, *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2013, № 6, 9–15.
 14. Y.V. Lakhotkin, V.V. Dushik, V.P. Kuz'min and N.V. Rozhanskii, Nanostructured hard coatings: the key to safe operation of equipment in extreme conditions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2015, **51**, no. 7, 1165–1169. doi: [10.1134/S2070205115070114](https://doi.org/10.1134/S2070205115070114)
 15. V.V. Dushik, Y.V. Lakhotkin, V.P. Kuzmin and N.V. Rozhanskii, The corrosion behavior of hard w-c system chemical vapor deposition layers in HCl and H₂S aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2016, **52**, no. 7, 1153–1156. doi: [10.1134/S2070205116070042](https://doi.org/10.1134/S2070205116070042)
 16. V.V. Dushik, Y.V. Lakhotkin, V.P. Kuzmin, T.V. Rybkina, N.V. Rozhanskii and B.A. Rychkov, The corrosion and electrochemical behavior of tungsten-based cvd coatings in alkaline aqueous solutions, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, **54**, no. 7, 1315–1319. doi: [10.1134/S2070205118070092](https://doi.org/10.1134/S2070205118070092)
 17. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, V.P. Kuzmin, A.A. Shaporenkov and A.G. Avanesyan, Mechanical properties and corrosion resistance of hard β -W based CVD coatings in aqueous NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **55**, no. 7, 1341–1344. doi: [10.1134/S2070205119070037](https://doi.org/10.1134/S2070205119070037)
 18. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, A.A. Shaporenkov and V.E. Maschenko, Corrosion and electrochemical behavior of β -W CVD coatings in NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2020, **56**, no. 7, 1321–1324. doi: [10.1134/S2070205120070059](https://doi.org/10.1134/S2070205120070059)
 19. V.V. Dushik, E.A. Ruban, A.A. Shaporenkov, A.B. Drovosekov, N.V. Rozhanskii and N.A. Shapagina, Mechanical properties and corrosion-electrochemical behavior of multilayer coatings of the Ni-P and W-C systems obtained by chemical-catalytic metallization and chemical vapor deposition. Part 1: Structure and mechanical properties of coatings, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2022, **58**, no. 7, 76–81. doi: [10.31044/1813-7016-2021-0-12-15-21](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2021-0-12-15-21)
 20. В. В. Душик, К.С. Левдикова, А.А. Шапоренков, В.М. Крутских, Т.В. Рыбкина и Н.А. Гладких, Механические свойства и коррозионно-электрохимическое поведение многослойных покрытий системы Ni-P и W-C, получаемых методами химико-каталитической металлизации и химического газофазного осаждения. Часть 2: Коррозионно-электрохимическое поведение покрытий, *Коррозия: материалы, защита*, 2022, № 2, 43–46. doi: [10.31044/1813-7016-2022-0-2-43-48](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2022-0-2-43-48)

-
21. 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, Т. 1, № 1, 80–123.
 22. 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, Т. 2, № 4, 45–58. doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58)
 23. В.В. Душик, Е.С. Абрамова, Н.А. Шапагина и А.В. Сафонов, Оценка коррозионных свойств вольфрамового покрытия контейнеров для РАО, нанесенного газофазным методом, *Радиоактивные отходы*, 2024, Т. 27, № 2, 50–58. doi: [10.25283/2587-9707-2024-2-50-58](https://doi.org/10.25283/2587-9707-2024-2-50-58)
 24. А.В. Тюньков, В.В. Душик и Е.А. Рубан, Ингибирование коррозии вольфрама катамином АБ в нейтральной водной среде, *Коррозия: защита материалов и методы исследований*, 2025, Т. 3, № 3, 130–137. doi: [10.61852/2949-3412-2025-3-3-130-137](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2025-3-3-130-137)
 25. U.S. Rykalina, A.M. Semiletov, V.V. Dushik 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)
 26. А.А. Писарев, Г.М. Тарасюк, Т.В. Степанова, В.В. Душик и А.А. Шапоренков, Способ создания приёмной пластины дивертора токамака: пат. RU 2792661 С1., 2023.
 27. P.Y. Piskarev, R.V. Rulev, I.V. Mazul, A.V. Krasilnikov, A.A. Pisarev, B.V. Kuteev, M.S. Kolesnik, V.V. Dushik, S.V. Bobrov, N.V. Montak, A.A. Rybikov and T.N. Bukatin, Coatings on a First Wall Plasma-Facing surface: Analysis and high heat Flux Testing on the Tsefey-M E-Beam Facility, *Physics of Atomic Nuclei*, 2024, **87**, no. S1, S118–S128. doi: [10.1134/S1063778824130076](https://doi.org/10.1134/S1063778824130076)
 28. N.A. Shapagina, A.V. Shapagin, V.V. Dushik, A.A. Shaporenkov, U.V. Nikulova, V.Yu. Stepanenko, V.V. Matveev and A.L. Klyuev, 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)
 29. Патент RU 2744336 С1, *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

History of the Development of Metal Corrosion Research at the Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences. Fluoride Process for the Production of Protective Coatings Based on Tungsten and Its Compounds

V.V. Dushik*, V.P. Kuzmin, T.V. Rybkina, and N.V. Rozhanskii

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

*E-mail: v.dushik@gmail.com

Abstract

This article presents a scholarly historical reconstruction of the formation and development of the Russian school of chemical vapor deposition of tungsten, which originated at the Institute of Physical Chemistry of the USSR Academy of Sciences in the 1950s and has continued to evolve to the present day. The prerequisites for the emergence of this research area, the role of key contributors, the evolution of theoretical concepts describing the process mechanism, the technological achievements, and the industrial implementation of the developed coatings are examined. Special attention is devoted to the fluoride method based on the reduction of WF_6 by hydrogen, the development of high-temperature protective coatings, the investigation of structural and mechanical properties, and the advancement of gas-phase alloying as well as the synthesis of carbide and multilayer composite tungsten-based materials. The article summarizes research data on the physicochemical properties and protective performance of coatings produced by gas-phase methods, which have undergone further significant development at the beginning of the 21st century.

Keywords: *chemical vapor deposition; tungsten coatings; WF_6 reduction; fluoride CVD process; tungsten carbides, corrosion.*