
УДК 621.793.3**Коррозионное поведение защитных CVD покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в растворе соляной кислоты и сероводорода****А.А. Шапоренков, Е.А. Рубан и В.В. Душик****Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук (ИФХЭ РАН), Ленинский просп.31, корп. 4, Москва, 119071 Россия***E-mail: v.dushik@gmail.com***Аннотация**

В работе приведены данные по коррозионной устойчивости покрытий на основе метастабильных фаз вольфрама в системе W–C, получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) в горячих концентрированных растворах соляной кислоты и сероводорода, имитирующих среды, которые могут находиться в контакте с металлическими поверхностями нефтегазового оборудования при солянокислотной обработке призабойной зоны скважины. Показано, что скорость коррозии покрытий во всех средах не превышает 20 мкм/год, при этом их антикоррозионная способность практически не зависит от их механических характеристик. Также при длительной экспозиции в растворе соляной кислоты показано, что проницаемость покрытий не превышает 0,02%.

Ключевые слова: CVD, вольфрам, кислотная коррозия, сероводород, соляная кислота.

Поступила в редакцию 26.09.2024 г.; После доработки 13.10.2024 г.; Принята к публикации 14.10.2024 г.

doi: [10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2024-2-4-45-58)

Введение

Сероводородная коррозия является одним из доминирующих факторов коррозионных потерь металлического нефтегазового оборудования [1] и требует особых подходов для предотвращения ее протекания, в числе которых – применение ингибиторов коррозии [2–4]. Стоит отметить, что в условиях совместного действия разрушающих факторов механической (абразивный, эрозионный или адгезионный износ) и коррозионной природы, более эффективным решением может оказаться применение защитных покрытий, особенно на ответственных малогабаритных узлах, например пары трения в насосах, элементы запорной арматуры и т.д. При этом

покрытия должны обладать химической стойкостью в эксплуатационной среде и низкой проницаемостью, чтобы эффективно защищать материал подложки. Метод химического осаждения из газовой фазы позволяет наносить покрытия различного состава [5], включая твердые слои системы W–C [6–11], и антикоррозионные свойства покрытий на основе карбидов вольфрама [6–9], а также композиционных покрытий состава W+W₂C [10, 11] изучены достаточно подробно. Однако, указанным методом возможно получать покрытия, которые имеют неравновесный, но гомогенный состав, в том числе неравновесные твердые растворы углерода в вольфраме, которые также представляют интерес с точки зрения коррозионной науки [12].

В настоящей статье изложены результаты исследования антикоррозионных свойств покрытий на основе метастабильных твердых растворов углерода в вольфраме, которые различаются по содержанию углерода и механическим свойствам, в среде соляной кислоты и сероводорода, которая имитирует среды, которые могут находиться в контакте с металлическими поверхностями нефтегазового оборудования при солянокислотной обработке призабойной зоны скважины.

Материалы и методы

Объекты исследования

В качестве объектов исследования были выбраны биметаллические материалы, состоящие из стержня круглого сечения диаметром 6 мм и длиной 50 мм из никеля марки НП2 (Рисунок 1), с нанесенным на его поверхность покрытием на основе вольфрама на установке, схема которой представлена на Рисунке 2. Характеристики покрытий и режимов их нанесения представлены в Таблице 1.



Рисунок 1. Внешний вид образцов никеля НП2 без покрытия (сверху) и с покрытием (снизу)

Осаждение вели при температуре 550°C и общем давлении 5 мм.рт.ст.

Концентрацию углерода в покрытиях определяли методом сжигания на анализаторе серы и углерода Лесо CS-600. Микротвердость покрытий определяли на микротвердомере ПМТ-3М при нагрузке 50 г. Характеризацию фазового состава

проводили на порошковом дифрактометре Tongda TD3700 (CuK α). Анализ морфологии полученных покрытий проводили на сканирующем электронном микроскопе Tescan Vega 3.

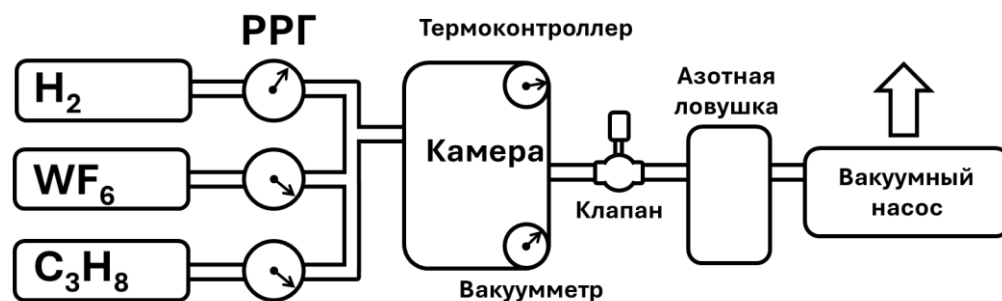


Рисунок 2. Схема CVD-установки, где *РРГ – регулятор расхода газа.

Таблица 1. Характеристики покрытий и режимов их нанесения.

Наименование образца	Соотношение объемных расходов пропана и водорода, $Q(C_3H_8)/Q(H_2)$	Толщина покрытия, мкм	Содержание углерода, % (ат.)	Микротвердость, ГПа
CVD $\alpha W(C)$ (5 ГПа)	0	30 $\pm$ 3	0	4,8 $\pm$ 0,4
CVD $\alpha W(C)$ (10 ГПа)	0,04	29 $\pm$ 1	0,44 $\pm$ 0,01	9,8 $\pm$ 0,8
CVD $\alpha W(C)$ (17 ГПа)	0,12	29 $\pm$ 1	1,65 $\pm$ 0,02	16,7 $\pm$ 1,1

В качестве материала сравнения были выбраны пластины из вольфрама марки В-МП, а также материал подложки (никель НП2) без покрытия.

Определение проницаемости покрытий

Под проницаемостью покрытий в данной работе понимается кратность снижения скорости коррозии материала подложки при его защите покрытием, выраженная в процентах. Мы намеренно избегаем применения термина «сквозная пористость», поскольку, как видно на Рисунке 3а, покрытия не имеют видимых сквозных дефектов, однако на изломе проявляется характерная столбчатая структура.

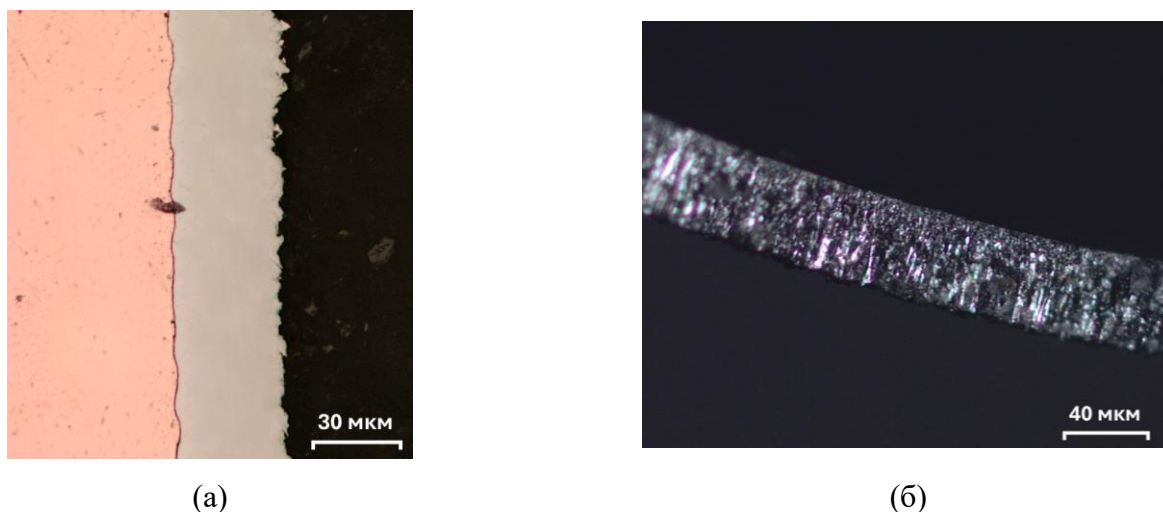


Рисунок 3. Оптические изображения поперечного сечения CVD покрытия на основе вольфрама: а) шлиф CVD покрытия на меди; б) излом покрытия.

При развитии межкристаллитных трещин в покрытии, например, в процессе эксплуатации, может проявляться ненулевая проницаемость покрытий, величина которой в данной работе определялась следующим образом: проводили экспозицию цилиндрических образцов никеля идентичной формы с покрытием и без покрытия в среде 25% соляной кислоты при 60°C в течение 3 часов (для никеля без покрытия) и 200 часов (для никеля с покрытиями, параметры которых представлены в Таблице 1). На никеле без покрытия убыль массы определяли напрямую на аналитических весах, а на никеле с покрытием – путем анализа концентрации никеля в растворе методом IPC-MS и масс-спектрометре Agilent7500с. Проницаемость покрытий определяли по формуле (1):

$$\Pi = \frac{C_{\text{Ni}} \cdot V_{\text{р-ра}}}{\tau_1} \div \frac{\Delta m_{\text{Ni}}}{\tau_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

где C_{Ni} – концентрация никеля в растворе, определенная методом ICP-MS, г/мл; $V_{\text{р-ра}}$ – объем испытательного раствора, мл; τ_1 – время экспозиции образца никеля с покрытием, час; Δm_{Ni} – убыль массы никеля без покрытия после экспозиции в растворе, г; τ_2 – время экспозиции образца никеля без покрытия, час.

Указанный метод позволяет оценить проницаемость покрытий после длительной эксплуатации, однако не учитывает ряд факторов, возникающих при коррозии биметаллических систем, включая образование гальванических пар материала покрытия и подложки, различие в химическом состоянии никеля на дне сквозного дефекта под покрытием и никеля без покрытия, и т.п.

Методика коррозионных испытаний покрытий

Коррозионные испытания образцов проводили при 60°C в среде 25% HCl и 25% HCl, насыщенной H₂S на установке, схематично изображенной на Рисунке 4. Установка представляет собой герметичный цилиндрический сосуд, в котором находятся коррозионная среда и исследуемый образец, которые помещены в жидкостный термостат. Насыщение солянокислого раствора проводили путем его барботирования газообразным сероводородом при комнатной температуре, получаемым путем действия соляной кислоты на навеску сульфида натрия.

Удаление продуктов коррозии после проведения испытаний производили в соответствии с ГОСТ 9.907-2007 механическим методом. Массу образцов до и после испытания определяли на аналитических весах AND GR-202 с точностью до 0,0001 г.

Глубинный показатель коррозии исследуемых материалов рассчитывали по формуле (2):

$$K_{\Pi} = \frac{m_0 - m_1}{\tau} \cdot 10000 \cdot \frac{1}{8760 \cdot \rho \cdot S} \quad (2)$$

где K_{Π} – глубинный показатель коррозии, мкм/год; m_0 – исходная масса образцов, г; m_1 – масса образцов после испытания и удаления продуктов коррозии, г; τ – продолжительность испытаний, час; 8760 – количество часов в году, час/год; ρ – плотность материала, г/см³; S – площадь образца, см²; 10000 – коэффициент перевода см в мкм.

Значения плотности покрытия принимали равным 19,3 г/см³, что соответствует плотности чистого вольфрама.

Измерение стационарного потенциала проводили в стандартной термостатируемой при 60°C трехэлектродной ячейке с хлорид-серебряным электродом сравнения при помощи электронного потенциостата IPC-Pro MF. Анализ поверхности образцов до и после испытаний проводили методом растровой фотоэлектронной спектроскопии на РФЭС спектрометре Omicron ESCA+.

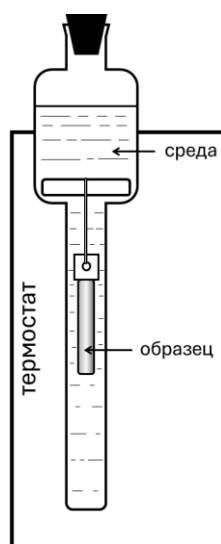


Рисунок 4. Схема коррозионных испытаний.

Результаты и их обсуждение

На Рисунке 5 представлены дифрактограммы и СЭМ-изображения поверхности покрытий. Видно, что покрытия имеют однофазный состав αW , однако, в соответствии с данными Таблицы 1 эти слои должны содержать от 1 до 4% (масс.) карбида вольфрама. Это свидетельствует о том, что полученные покрытия представляют собой неравновесный твердый раствор углерода в вольфраме. Также можно отметить, что с ростом концентрации углерода в слое морфология покрытия принимает более сглаженный характер, а размер структурных элементов уменьшается, что является отражением уменьшения размера зерна.

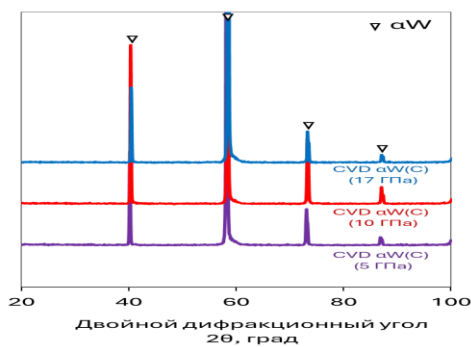
В Таблице 2 представлены результаты изучения проницаемости покрытий в среде 25% HCl.

Таблица 2. Проницаемость покрытий.

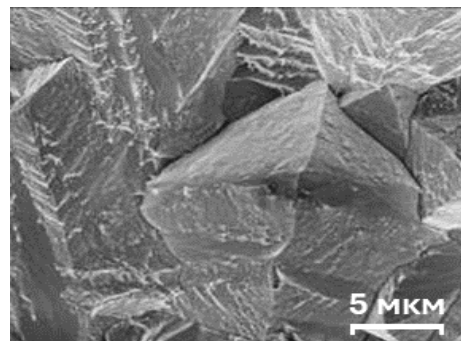
Наименование образца	Толщина покрытия, мкм	Микротвердость, ГПа	Проницаемость покрытий, %
CVD $\alpha W(C)$ (5 ГПа)	30±3	4,8±0,4	0,012±0,002
CVD $\alpha W(C)$ (10 ГПа)	29±1	9,8±0,8	0,014±0,001
CVD $\alpha W(C)$ (17 ГПа)	29±1	16,7±1,1	0,021±0,003

В связи с тем, что были исследованы покрытия одинаковой в пределах погрешностей толщины, можно сделать вывод, что рост проницаемости связан с содержанием углерода в CVD слое, а ввиду отсутствия видимых дефектов на поперечных шлифах покрытия, вероятнее всего основной причиной роста проницаемости является напряженное состояние покрытий и снижение их

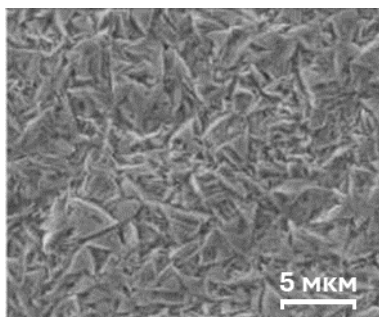
трещиностойкости. Тем не менее, указанные значения проницаемости исследуемых CVD покрытий являются рекордно низкими. Данный факт также нашел отражение в изменении потенциала коррозии покрытий в среде 25% HCl и 25% HCl+H₂S (Рисунок 6).



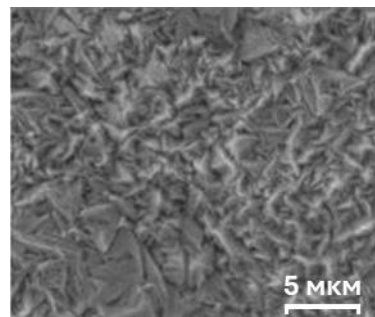
а)



б)



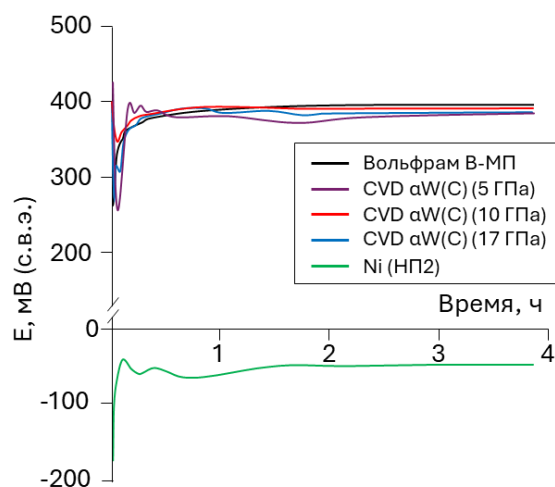
в)



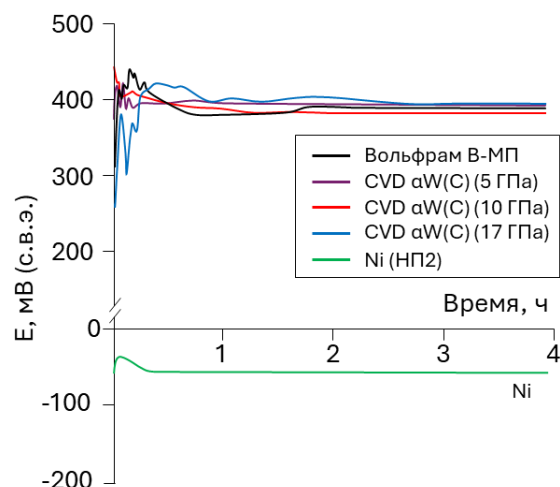
г)

Рисунок 5. Фазовый состав и морфология полученных CVD покрытий: а) дифрактограммы покрытий; б) морфология слоя αW(C) (5 ГПа); в) морфология слоя αW(C) (10 ГПа); г) морфология слоя αW(C) (17 ГПа).

Потенциалы коррозии CVD покрытий сравнивались с потенциалами коррозии металлургического вольфрама, как прообраза материала покрытия, и никеля, как материала подложки. Видно, что стационарные потенциалы всех покрытий близки и практически совпадают с потенциалом коррозии металлургического вольфрама, притом, стационарный потенциал подложки (никеля) более чем на 400 мВ отличается от стационарных потенциалов покрытий. Это свидетельствует о близости электрохимического поведения вольфрама и CVD покрытий на его основе несмотря на различия в химическом составе и напряженном состоянии, а также о низкой сквозной пористости полученных покрытий.



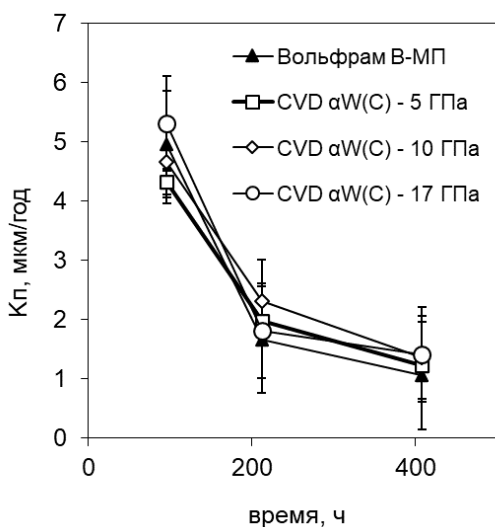
(а)



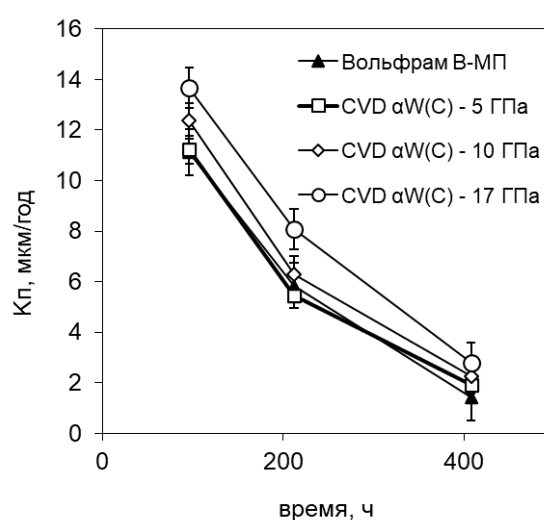
(б)

Рисунок 6. Потенциалы коррозии исследуемых материалов в среде: а) 25% HCl; б) 25% HCl, насыщенной H₂S.

На Рисунке 7 показаны результаты коррозионных испытаний покрытий в сравнении с металлургическим вольфрамом.



(а)



(б)

Рисунок 7. Результаты коррозионных испытаний исследуемых материалов в среде: а) 25% HCl; б) 25% HCl, насыщенной H₂S.

В соответствии с результатами скорость коррозии покрытий в среде 25% HCl не превышает 6 мкм/год и снижается во времени. Кроме того, коррозионное поведение всех образцов покрытий идентично коррозионному поведению металлургического вольфрама. Аналогично скорость коррозии покрытий в среде 25% HCl, насыщенной H_2S , не превышает 15 мкм/год и снижается с течением времени, что идентично коррозионному поведению вольфрама в данных условиях.

Было проведено РФЭС-исследование поверхностного слоя CVD покрытия на основе вольфрама, результаты которого представлены на Рисунке 8.

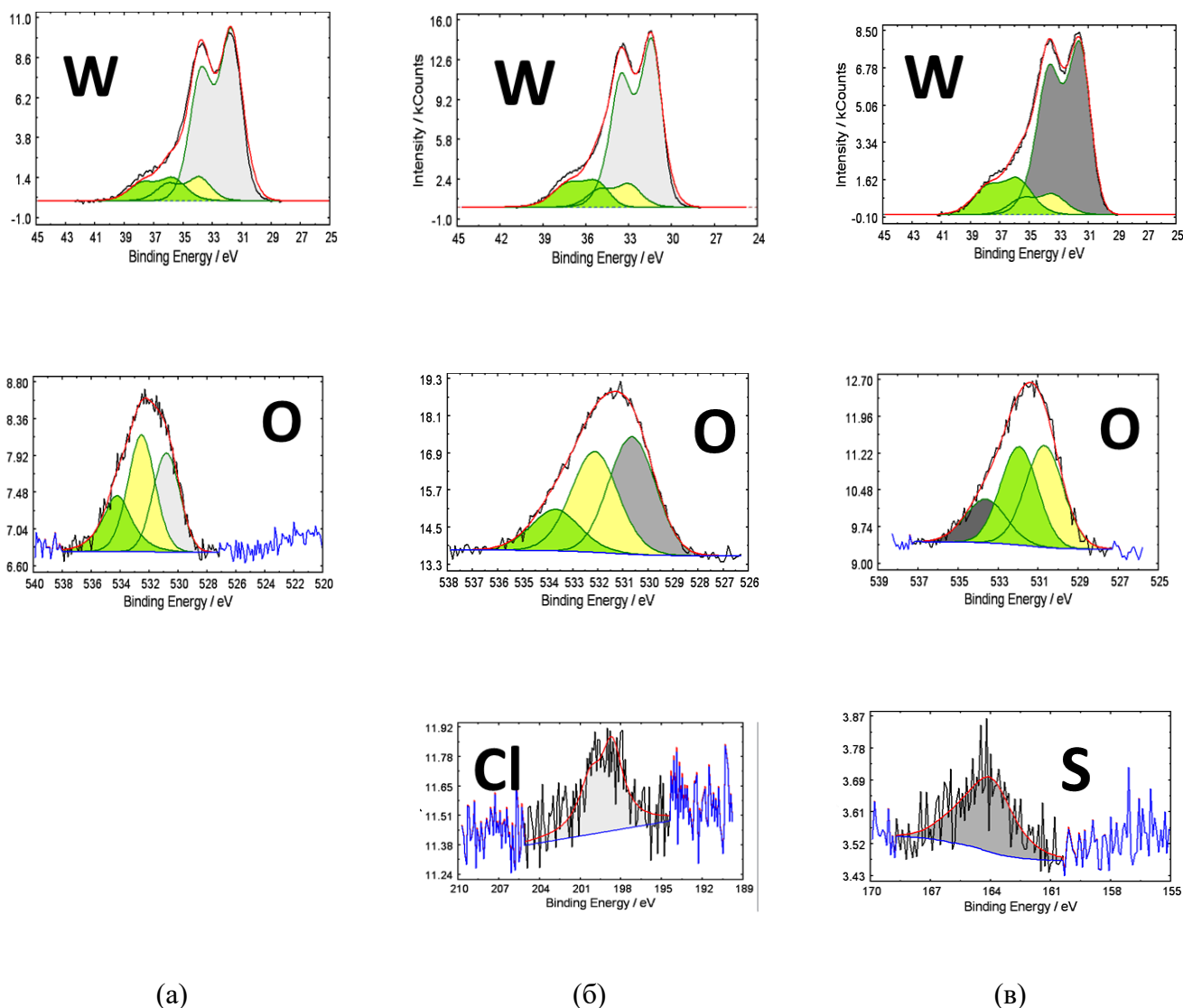


Рисунок 8. Результаты РФЭС-исследования поверхности вольфрамового покрытия в состоянии: а) исходном; б) после экспозиции в среде 25% HCl; в) после экспозиции в среде 25% HCl, насыщенной H_2S .

На исходной поверхности обнаружен вольфрам в степенях окисления 0, +4, +6, и кислород. После экспозиции в растворе соляной кислоты в поверхностном слое появляется незначительная концентрация хлора порядка 1%. После экспозиции в растворе, содержащем сероводород, поверхностный слой содержит серу в концентрации около 2%. Положение пика серы соответствует молекулярной сере S_8 , которая может образовываться в ходе разложения раствора сероводорода на свету.

В Таблице 3 представлены результаты оценки толщины оксидных слоев на вольфраме до и после экспозиции. Для сравнения в Таблице 4 приведены параметры решетки оксидов вольфрама.

Из сопоставления данных Таблиц 3 и 4 видно, что толщина окисных пленок меньше, чем соответствующий параметр решетки, следовательно, получающиеся оксиды образуют пленки смешанного строения. Схематично возможные строения оксидной пленки (островковое и слоистое) представлены на Рисунке 9.

Таблица 3. Толщина окисных пленок на поверхности вольфрама по данным *ex situ* РФЭС.

Состояние поверхности	Расчетная толщина слоя, нм	
	WO ₂	WO ₃
Исходная	0,32	0,54
25% HCl	0,33	0,56
25% HCl+H ₂ S	0,20	0,83

Таблица 4. Параметры решетки оксидов вольфрама.

Параметр решетки	Значение параметра, нм	
	WO ₂	WO ₃
a	0,5650	0,7285
b	0,4892	0,7517
c	0,5550	0,3835

В соответствии с концепцией, представленной на Рисунке 9а, пленка имеет однослойное строение, в составе её доминирует высший оксид вольфрама WO₃, а оксид низшей валентности распределен в виде островков. Согласно Рисунку 9б пленка имеет двухслойное строение, где оксид WO₂ представляет собой модифицированный кислородом поверхностный слой вольфрама и имеет общие кислороды с верхним слоем оксида вольфрама WO₃. Таким образом, несмотря на длительную экспозицию, при окислении вольфрама не образуются толстые окисные

пленки, а значит, с учетом ненулевой скорости общей коррозии вольфрама в этих средах, образующаяся оксидная пленка растворяется в течение экспозиции.

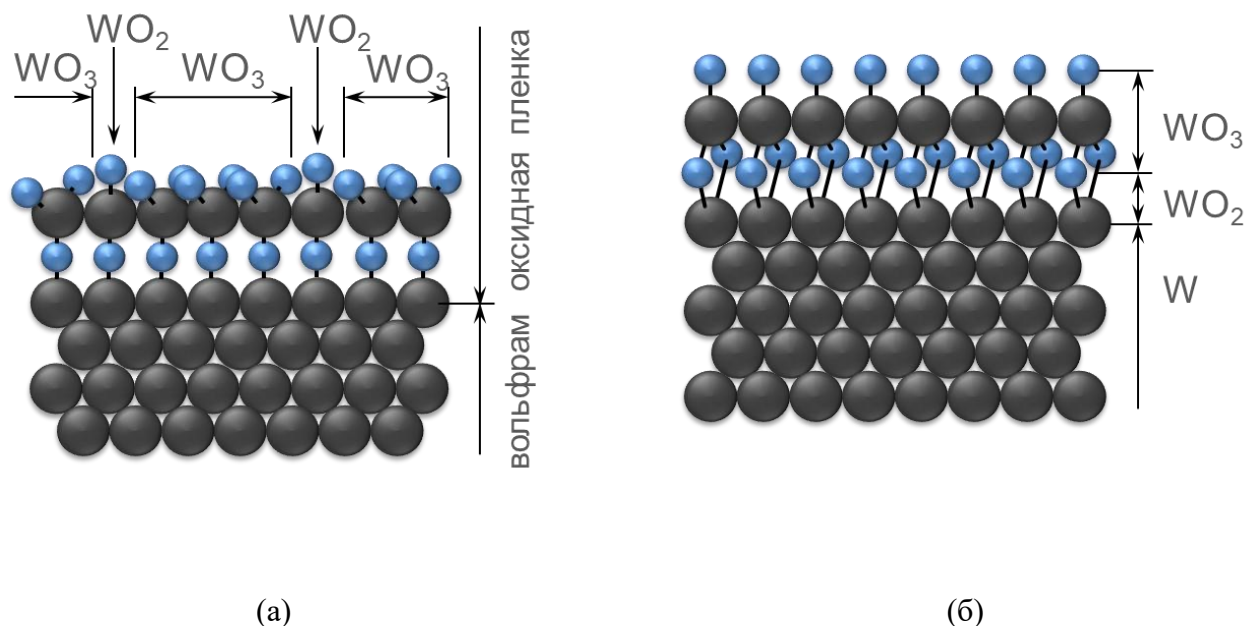


Рисунок 9. Возможное строение оксидных пленок на вольфраме: а) островковое; б) слоистое.

Выводы

1. Проведено исследование коррозионного поведения твердых CVD покрытий на основе метастабильных твердых растворов углерода в вольфраме различной твердости.
2. Показано, что проницаемость покрытий не превышает 0,025% и возрастает с твердостью покрытий. Это может быть отражением снижения трещиностойкости, а следовательно, повышением вероятности трещинообразования в слоях покрытий с течением времени экспозиции.
3. Определена скорость коррозии покрытий в среде 25% HCl, которая не превышает 6 мкм/год, и 25% HCl, насыщенной H_2S , которая не превышает 15 мкм/год. Установлен идентичный характер коррозионного поведения вольфрама и CVD покрытий на его основе, несмотря на различия в составе исследуемых материалов.
4. Проведено РФЭС-исследование строения поверхностных слоев на вольфраме в исходном состоянии и после экспозиции в исследуемых средах. Предложены варианты строения оксидных пленок на поверхности вольфрама.

Благодарности

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (программа №122011300078-1).

Список литературы

1. А.В. Шрейдер, Электрохимическая сероводородная коррозия стали, *Защита металлов*, 1990, **26**, № 2, 179–193.
2. Л.В. Фролова, Е.В. Томина, Л.П. Казанский и Ю.И. Кузнецов, Ингибирование сероводородной коррозии стали катамином АБ, *Коррозия: материалы, защита*, 2007, № 7, 22–27.
3. Р.В. Кашковский, Ю.И. Кузнецов и Р.К. Вагапов, О роли летучих аминов в замедлении сероводородной коррозии стали, *Коррозия: материалы, защита*, 2010, № 6, 18–22.
4. Р.В. Кашковский и Ю.И. Кузнецов, Ингибирование летучими аминами коррозии и водородного охрупчивания сталей в сероводородных средах, *Практика противокоррозионной защиты*, 2013, **2**, 12–23.
5. O. Pierson Hugh, *Hanbook of chemical vapor deposotion (CVD). Principles, technology and application. Second Edition*, Noyes publications, U.S.A, 1999, 506.
6. 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, 28–32.
7. В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, Н.Г. Ануфриев, В.П. Кузьмин и Н.В. Рожанский, Коррозионное поведение твердых покрытий на основе карбидов вольфрама в кислых растворах, *Коррозия: материалы, защита*, 2012, № 1, 31–35.
8. 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.
9. Ю.В. Лахоткин, В.В. Душик, В.П. Кузьмин и Н.В. Рожанский, Наноструктурированные твердые покрытия – ключ к безопасности эксплуатации оборудования в экстремальных условиях, *Коррозия: материалы, защита*, 2014, № 3, 21–26.
10. 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)

-
11. В.В. Душик, Ю.В. Лахоткин, В.П. Кузьмин, Т.В. Рыбкина, Н.В. Рожанский и Б.А. Рычков, Коррозионно-электрохимическое поведение CVD-покрытий на основе вольфрама в щелочных водных растворах, *Коррозия: материалы, защита*, 2017, № 12, 36–40.
 12. V.V. Dushik, A.A. Shaporenkov and N.A. Shapagina, Advanced anticorrosive coatings based on tungsten, its alloys and compounds, *Corrosion: material protection and research methods*, 2023, 1, no. 1, 80–123. doi: [10.61852/2949-3412-2023-1-1-80-123](https://doi.org/10.61852/2949-3412-2023-1-1-80-123)

Corrosion behavior of protective CVD coatings based on metastable phases of tungsten in a solution of hydrochloric acid and hydrogen sulfide

A.A. Shaporenkov, E.A. Ruban and V.V. Dushik*

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prosp. 31 bldg. 4, 119071 Moscow, Russia

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

Abstract

The paper presents data on the corrosion resistance of coatings based on metastable phases of tungsten in the W–C system, obtained by chemical deposition from the gas phase (CVD – chemical vapor deposition) in hot concentrated solutions of hydrochloric acid and hydrogen sulfide, simulating media that can be in contact with metal surfaces of oil and gas equipment during hydrochloric acid treatment of the bottomhole zone wells. It is shown that the corrosion rate of coatings in all media does not exceed 20 microns/year, while their anticorrosive ability practically does not depend on their mechanical characteristics. Also, the extended exposure in hydrochloric acid solution showed that the penetrability of the coatings does not exceed 0.02%.

Keywords: *CVD, tungsten, acid corrosion, hydrogen sulfide, hydrochloric acid.*