

УДК 621.793

Перспективные антикоррозионные покрытия на основе вольфрама, его сплавов и соединений

В.В. Душик,* А.А. Шапоренков и Н.А. Шапагина

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

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

Аннотация

В работе обобщены современные представления о вольфраме и его сплавах в контексте их применения в качестве коррозионностойких материалов и антикоррозионных покрытий. Представлены основные свойства систем на основе вольфрама и его сплавов, включая структурные, физико-механические и химические характеристики. Особое внимание уделено вопросам коррозионной стойкости и способам получения материалов и покрытий на основе вольфрама.

Ключевые слова: *вольфрам, соединения вольфрама, коррозия, покрытия.*

Поступила в редакцию 06.03.2023 г.; После доработки 06.03.2023 г.; Принята к публикации 06.03.2023 г.

Введение

Коррозия—самопроизвольное разрушение металлов и сплавов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия с окружающей средой—является одним из доминирующих факторов потерь металлического фонда в мире [1]. Ввиду широкого распространения металлических материалов в народном хозяйстве, в частности сплавов железа, меди, никеля, алюминия, цинка и титана, вопрос защиты от коррозии не теряет свою актуальность. Благодаря успехам коррозионной науки сегодня хорошо известен базовый механизм электрохимической коррозии металлов, а также сформулированы основные принципы противокоррозионной защиты. Среди них выделяют электрохимическую и ингибиторную защиту, нанесение антикоррозионных покрытий и коррозионностойкое легирование. Современная промышленность, вооружившись достижениями коррозионной науки, создает эффективные коррозионностойкие сплавы широкого спектра применений на основе доступных металлов – железа, алюминия, меди, никеля и хрома. Однако поиск новых материалов не остановлен, и свое применение находят металлы и сплавы, которые ранее даже не рассматривались в качестве антикоррозионных.

Вольфрам является тяжелым тугоплавким металлом с рекордной для металлических материалов температурой плавления, что и определило его основное применение в промышленности, как жаропрочного и термостойкого защитного материала для электронных вакуумных приборов [2, 3], материала для высокотемпературных термопар [4], а также для обращенных к плазме элементов в установках термоядерного синтеза и прочих применений топливно-энергетического комплекса [4–10]. Хорошо известны жаропрочные сплавы и быстрорежущие стали, содержащие вольфрам, а также твердые сплавы с карбидом вольфрама [2]. Но современные методы производства позволяют использовать вольфрам и сплавы на его основе в качестве самостоятельных антикоррозионных материалов и покрытий, обладающих уникальными характеристиками.

В настоящей статье изложены физико-химические, противокоррозионные и механические свойства вольфрама и его соединений, способы получения материалов и покрытий на основе вольфрама и области применения таких материалов.

1. Физико-химические свойства вольфрама и его соединений

1.1. Структурные и физические свойства вольфрама

Элемент вольфрам (W) с порядковым номером 74 относится к редким тяжелым тугоплавким металлам и находится в VI группе периодической системы элементов ниже хрома и молибдена. Атомный вес вольфрама равен 183,92. Природный вольфрам состоит из пяти стабильных изотопов с относительным содержанием W^{180} –0,135%, W^{182} –26,41%, W^{183} –14,4%, W^{184} –30,64%, W^{186} –28,41% [2]. Общее содержание в земной коре 1,3 г/т. Основной источник: вольфрамит $(FeMn)WO_4$, шеелит $CaWO_4$. Внешние электроны атома вольфрама имеют конфигурацию $5d^46s^2$. Радиус атома 1,40 Å. Вольфрам – светло-серый металл (рисунок 1) с ОЦК решеткой (пространственная группа $Im\bar{3}m$) с постоянной равной $3,16522 \pm 0,000018$ Å. Соответствующая вольфраму рентгенограмма показана на рисунке 2 [11]. Плотность чистого вольфрама 19,3–19,32 г/см³.

Известна также метастабильная модификация вольфрама β -W [3], которая в ряде случаев может быть получена при химическом синтезе. Например, при химическом осаждении из газовой фазы, либо посредством вакуумного напыления. Фаза характеризуется ГЦК-решеткой A-15 (пространственная группа $Pm\bar{3}n$) с параметром решетки 5,046 Å (см. рисунок 3) [11] и может быть стабилизирована примесями: кислород, углерод, рений, фосфор, мышьяк и т. д. Ввиду особенностей строения этой фазы, ее можно рассматривать как интерметаллическую систему вида W_3W , где последний атом может быть замещен атомом стабилизирующей примеси в диапазоне содержания от 0 до 25% (ат.) Плотность β -W варьируется от 18,9 до 19,8 г/см³ в зависимости от содержания примесей.



Рисунок 1. Внешний вид металлического вольфрама.

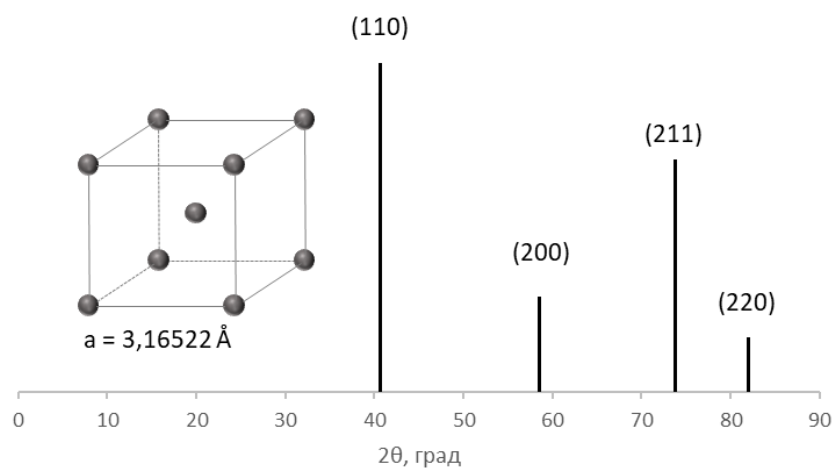


Рисунок 2. Дифрактограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$) и элементарная ячейка вольфрама (α -W).

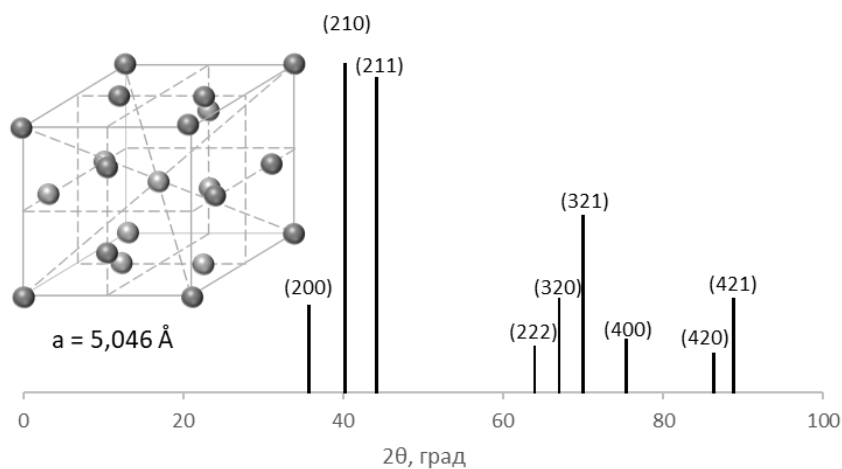


Рисунок 3. Дифрактограмма (излучение $\text{CuK}\alpha$) и элементарная ячейка β -W.

Поскольку β -W является метастабильной фазой, она может быть преобразована в α -W. Так, при повышенных температурах наблюдается необратимый переход $\beta \rightarrow \alpha$, кинетика и температура которого (от 520 до 850°C) зависит от природы и содержания примесей [12].

Теплофизические свойства вольфрама представлены в таблице 1 [13].

Таблица 1. Теплофизические свойства вольфрама [13].

Температура плавления, °C	3380–3410
Температура кипения, °C	5900–6000
Теплота плавления, кДж/моль	35,3
Теплота испарения, кДж/моль	799
Коэффициент термического расширения (273–773 К), град ⁻¹	$4,45 \cdot 10^{-6}$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·град)	135

Давление пара вольфрама в твердом состоянии в мм. рт. ст. может быть рассчитано по уравнению:

$$P_m = 25,80076 - (47313,95/T) + 0,00034719 T - 4,37626 \lg T$$

Графическое представление зависимости давления пара вольфрама от температуры в диапазоне от 2200 К до 3000 К представлено на рисунке 4.

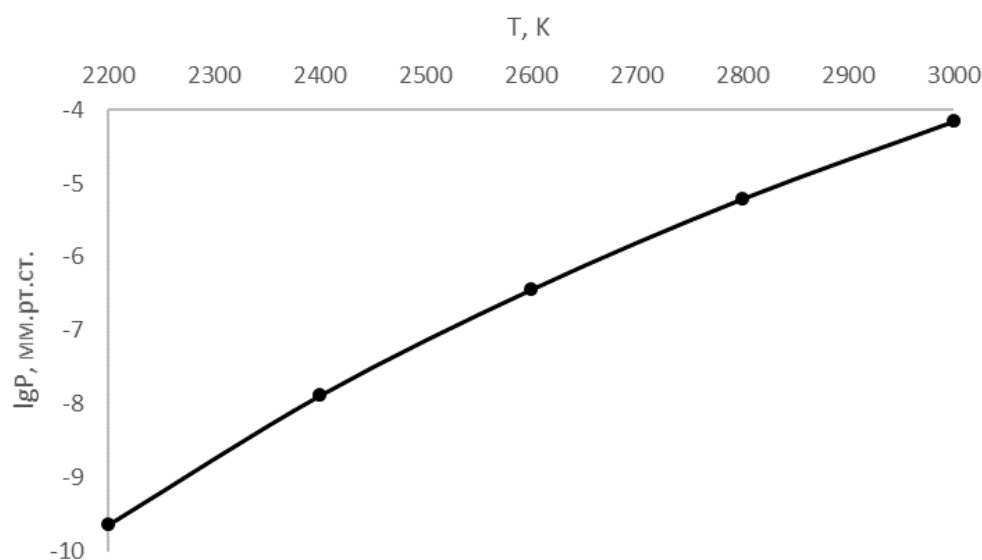


Рисунок 4. Давление пара вольфрама в твердом состоянии.

Вольфрам является хрупким металлом при комнатной температуре. Переход в пластическое состояние происходит при температурах свыше 300°C, причем она может быть снижена путем глубокой очистки вольфрама: снижение содержания примесей с 10^{-2} до 10^{-3} масс.% вызывает понижение температуры перехода до – 196°C [2, 13]. Основные физико-механические свойства вольфрама представлены в таблице 2.

Таблица 2. Физико-механические свойства вольфрама [3, 13].

Твердость по Виккерсу (HV₃₀), ГПа	3,0–4,5
Модуль упругости, ГПа	390–410
Коэффициент Пуассона	0,28–0,30
Предел прочности вдоль направления, ГПа	
[110]	0,81
[112]	0,93
[100]	0,90
[111]	1,15
Предел текучести вдоль направления, ГПа	
[110]	0,70
[112]	0,72
[100]	0,60
[111]	0,75

1.2. Химические свойства вольфрама

1.2.1. Взаимодействие вольфрама с простыми веществами

Вольфрам, элемент подгруппы хрома, имеет ряд особенностей взаимодействия с простыми веществами, которые приведены ниже [3, 13].

Вольфрам–элементы I группы.

Вольфрам не реагирует и не образует сплавы со щелочными металлами при любых температурах. Одной из причин иммунитета вольфрама к литию, калию, рубидию и цезию их незначительное химическое сродство.

Вольфрам–водород.

Поглощение водорода вольфрамом в чрезвычайно малых количествах наблюдается до 1500°C. Известно только одно соединение вольфрама и водорода вида WH_2 .

Вольфрам–элементы II группы.

Взаимодействует с бериллием с образованием интерметаллидов WBe_2 , WBe_{12} и WBe_{22} . Не взаимодействует с магнием, кальцием, стронцием и барием. Магний может растворять незначительные количества вольфрама.

Вольфрам – элементы III группы.

Образует сплавы с лантаном, церием, иттрием и другими редкоземельными металлами. Быстро растворяется в жидком цери при 1000°C .

Вольфрам – элементы IV группы.

Образует ограниченные твердые растворы с титаном, цирконием, гафнием. С титаном имеет диаграмму эвтектического типа с несущественной взаимной растворимостью.

Вольфрам – элементы V группы.

В системах W–V, W–Nb, W–Ta наблюдается образование непрерывных твердых растворов (рисунок 5).

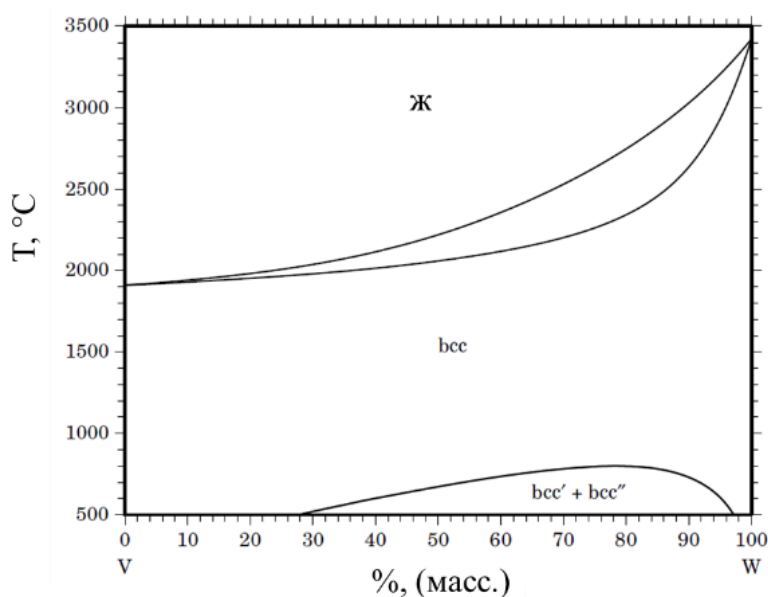


Рисунок 5. Диаграмма фазового равновесия системы V–W¹ [14].

Вольфрам–элементы VI группы.

В системе W – Cr образуются непрерывные твердые растворы. Однако полная взаимная растворимость наблюдается не во всей температурной области: при температурах менее 1500°C существует область ограниченной растворимости в твердом состоянии (рисунок 6). В системе W–Mo установлено образование непрерывных твердых растворов.

Вольфрам–элементы VII группы.

В системе W–Mn взаимодействий не обнаружено. В системе W–Re наблюдаются ограниченные твердые растворы. При температуре 1100°C растворимость рения в вольфраме достигает 32%, а вольфрама в рении – 12%. Имеется ряд интерметаллидов, представленных на диаграмме (рисунок 7).

¹ bcc – body centered cubic (объемно-центрированная кубическая решетка)

Вольфрам – элементы VIII–X групп. В системе W–Fe имеются ограниченные твердые растворы. Растворимость железа в вольфраме при 700°C составляет 2% (ат.)² Диаграмма представлена на рисунке 8. В системах W–Ni, W–Pd, W–Pt и W–Co также имеет место ограниченная взаимная растворимость.

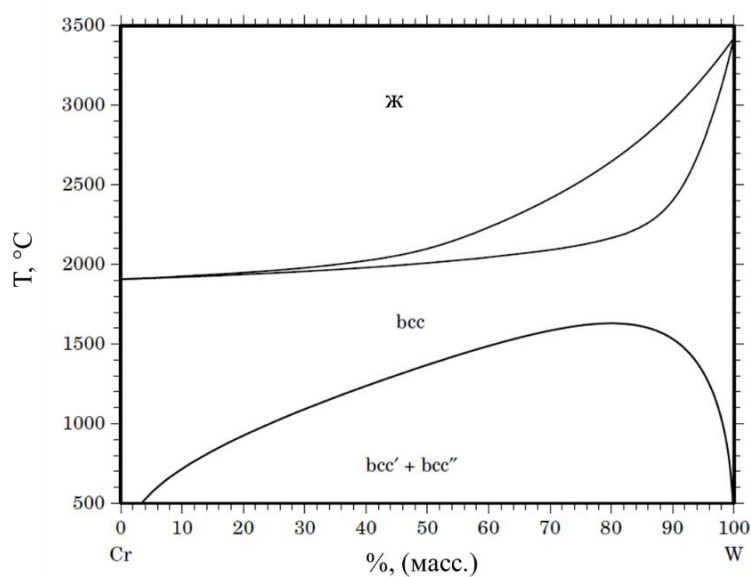


Рисунок 6. Диаграмма фазового равновесия системы Cr–W [14].

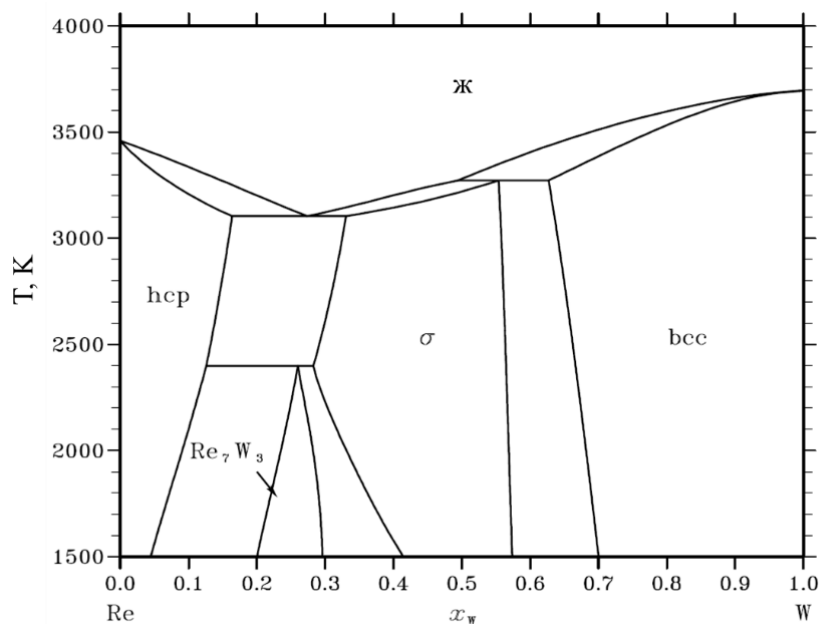


Рисунок 7. Диаграмма фазового равновесия системы Re–W² [14].

² hcp – hexagonal close-packed (гексагональная плотно-упакованная решетка)

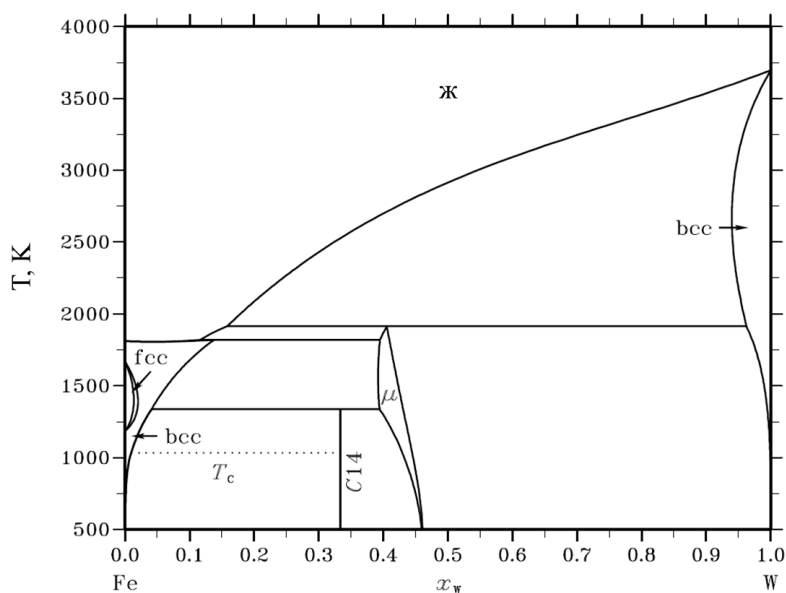


Рисунок 8. Диаграмма фазового равновесия системы Fe–W³ [14, 15].

Вольфрам – элементы XI–XII групп.

Не образует сплавов и химических соединений с серебром, золотом и медью. Не взаимодействует с цинком и не образует амальгам со ртутью.

Вольфрам – элементы XIII группы.

С бором вольфрам образует ограниченные твердые растворы и соединения W₂B, WB, W₂B₅ и WB₄. Также предсказано существование высшего карбида вольфрама вида WB₅, который в перспективе является наиболее твердым из соединений вольфрама. В настоящий момент получен только методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Диаграмма системы W–B показана на рисунке 9.

В системе W–Al также наблюдается образование ограниченных твердых растворов. При температуре 1650°C вольфрам растворяет до 39% (ат.) алюминия, а далее образует интерметаллиды WAl₂, W₃Al₇, WAl₃, WAl₄, WAl₅ и WAl₁₂.

С галлием вольфрам не взаимодействует и не имеет взаимной растворимости.

Вольфрам – элементы XIV группы.

В системе W–C существуют твердые растворы внедрения и карбиды W₂C и WC. Максимальная растворимость углерода в вольфраме 0,7% (ат.) достигается при температуре эвтектического превращения 2988 К. Существует также высокотемпературная кубическая модификация монокарбида вольфрама, имеющее нестехиометрический состав WC_{1–x}, где x = –0,08...0,38. Низкая растворимость углерода в вольфраме обусловлена их высоким химическим сродством – при

³ fcc – face centered cubic (гранецентрированная кубическая решетка)

растворении углерода в матрице вольфрама сразу образуются карбиды вольфрама W_2C или WC (рисунок 10).

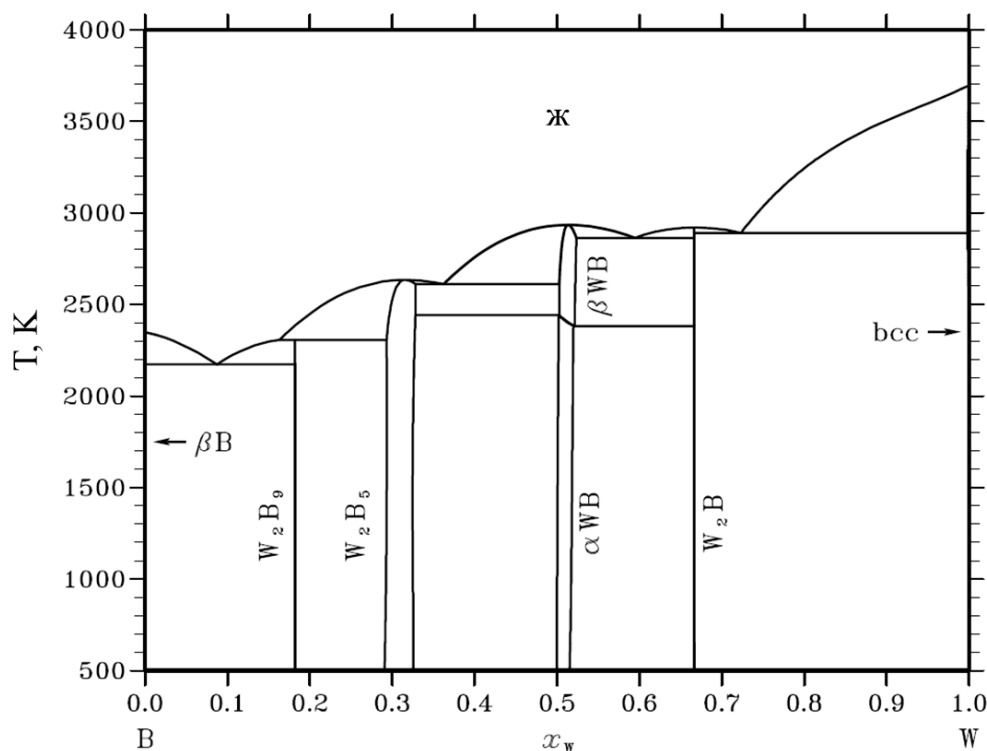


Рисунок 9. Диаграмма фазового равновесия системы B–W [14, 15].

Система W–Si во многом аналогична системе W–C. Имеются ограниченные твердые растворы и силициды вида WSi_2 , W_5Si_3 , W_3Si_2 . Взаимодействия вольфрама с германием и свинцом при атмосферном давлении не обнаружено.

Вольфрам – элементы XV группы.

При взаимодействии с азотом образуются фазы внедрения. Также имеются сведения о нитридах вольфрама вида W_2N , W_2N_3 , W_3N_2 , WN и WN_2 . При взаимодействии с фосфором вольфрам образует фосфиды W_3P , WP , WP_2 . С мышьяком вольфрам образует арсениды W_2As , W_4As_5 , WAs_2 . Значительного взаимодействия в системах W–Sb и W–Bi не обнаружено.

Вольфрам – элементы XVI группы.

Вольфрам имеет высокое сродство к кислороду и образует ряд оксидов. Оксиды WO_3 , WO_2 и в некоторой степени β -W, которая в системе W–O может быть идентифицирована как W_3O , можно дополнить полиоксидами W_4O_{11} , $W_{18}O_{49}$, $W_{20}O_{58}$. Оксиды вольфрама имеют яркую окраску: для WO_3 характерен цвет от бледно-желтого до оливкового, а для WO_2 – темно-коричневый. Остальные оксиды имеют оттенки синего, характерные для соединений пятивалентного вольфрама. Наиболее

распространенный способ получения порошкового вольфрама – это восстановление его оксида водородом.

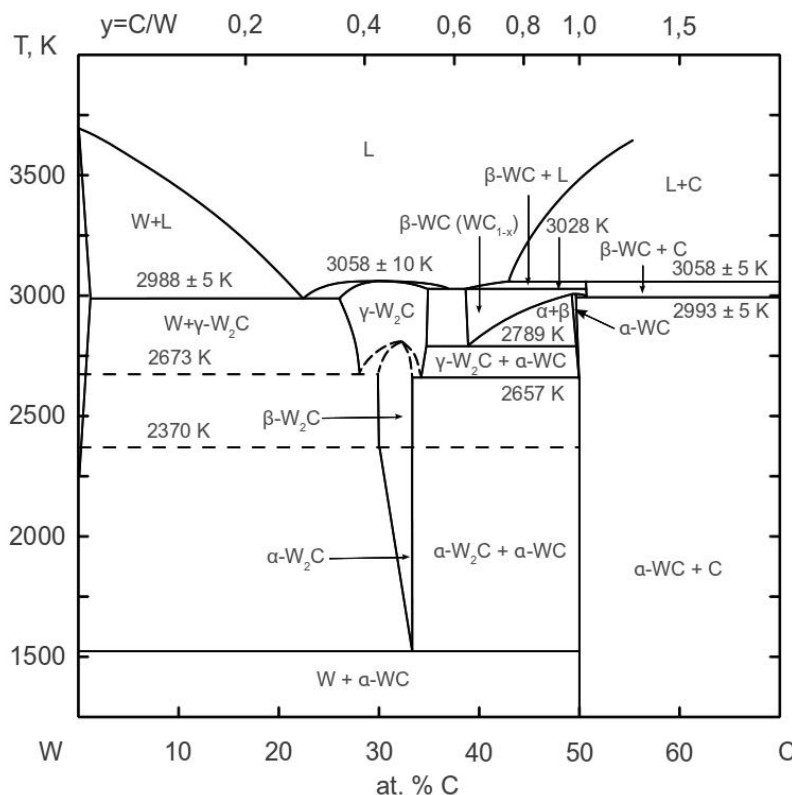


Рисунок 10. Диаграмма фазового равновесия системы W–C [14–16].

В системе W–S имеются сульфиды W₂S и WS₃. С селеном образуются селениды WSe₂ и WSe₃. А с теллуром – WTe.

Вольфрам – элементы XVII группы.

Галогениды вольфрама – легко летучие соединения, которые можно получить путем прямого взаимодействия вольфрама с соответствующим галогеном. Известны следующие галогениды вольфрама: WCl₆, WCl₅, WCl₄, WCl₂, WF₆, WF₅, WF₄, WI₄, WI₂, WBr₆, WBr₅, WBr₂. Галогениды вольфрама используются для получения вольфрамовых покрытий посредством их восстановления в атмосфере водорода. А при взаимодействии с воздухом они легко образуют оксигалогениды, как правило, синего цвета.

1.2.2. Коррозионно-электрохимическое поведение вольфрама и его соединений

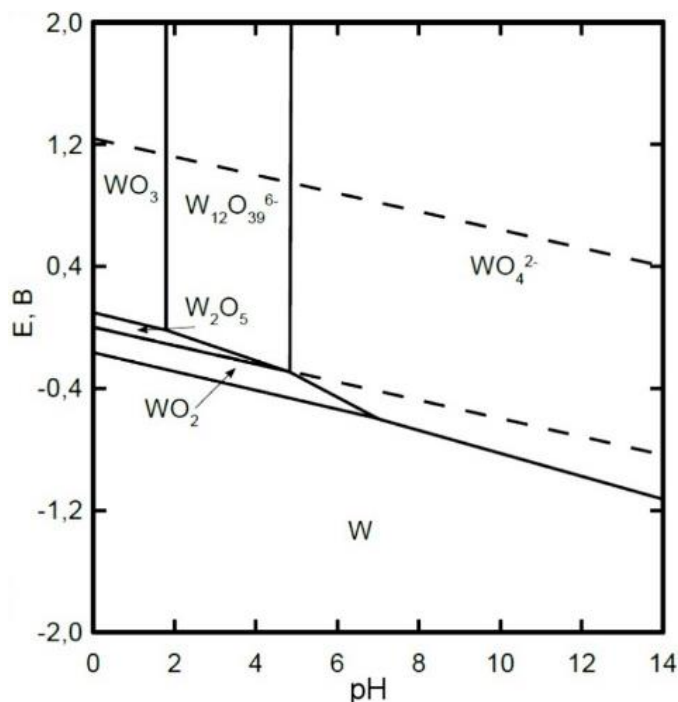
Вольфрам, как металл, имеющий высокое сродство к кислороду, при контакте с водными растворами электролитов образует кислородсодержащие соединения и ионы.

Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных процессов с участием вольфрама представлены в таблице 3.

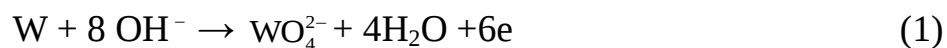
Таблица 3. Стандартные потенциалы электродных процессов для вольфрама [3].

Электродная реакция	$E^0, \text{В}$
$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 8\text{OH}^-$	– 1,050
$\text{WO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 2\text{H}_2\text{O}$	– 0,119
$\text{WO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 3\text{H}_2\text{O}$	– 0,090
$\text{WO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W} + 4\text{H}_2\text{O}$	+ 0,049

На рисунке 11 показана диаграмма Пурбэ для вольфрама [17, 18], согласно которой вольфрам проявляет кислотные свойства.

**Рисунок 11.** Диаграмма Пурбэ системы W–H₂O [17, 18].

В области pH, соответствующих щелочным растворам, вольфрам стремится к образованию вольфрамат-иона WO_4^{2-} , что приводит к его беспрепятственному растворению в щелочах по брутто-реакции (1):



При приближении к pH=0, вначале, в результате поликонденсации WO_4^{2-} образуются поливольфрамат-ионы, а затем происходит образование оксидов вольфрама WO_2 , W_2O_5 , WO_3 . Это означает, что в кислых средах, при pH < 2 вольфрам может проявлять пассивные свойства.

Действительно, при контакте с кислыми водными средами на поверхности вольфрама формируется окисная пленка, состоящая из слоев кристаллического WO_3 и гидратированного $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [19]. Формирование окисных пленок на поверхности вольфрама при его контакте с водными растворами, а также растворение вольфрама в нейтральных и щелочных средах находит свое отражение в величине его бестокового потенциала. Была установлена зависимость стационарного потенциала вольфрама от pH модельного раствора $\text{H}_3\text{PO}_4\text{--K}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}$, которая представлена на рисунке 12 [20], аппроксимируемая прямой, уравнение которой также представлено на рисунке. Так в растворах с pH близких к 0 на вольфраме устанавливается потенциал +273 мВ (х.с.э.), который смещается в отрицательную сторону с увеличением pH.

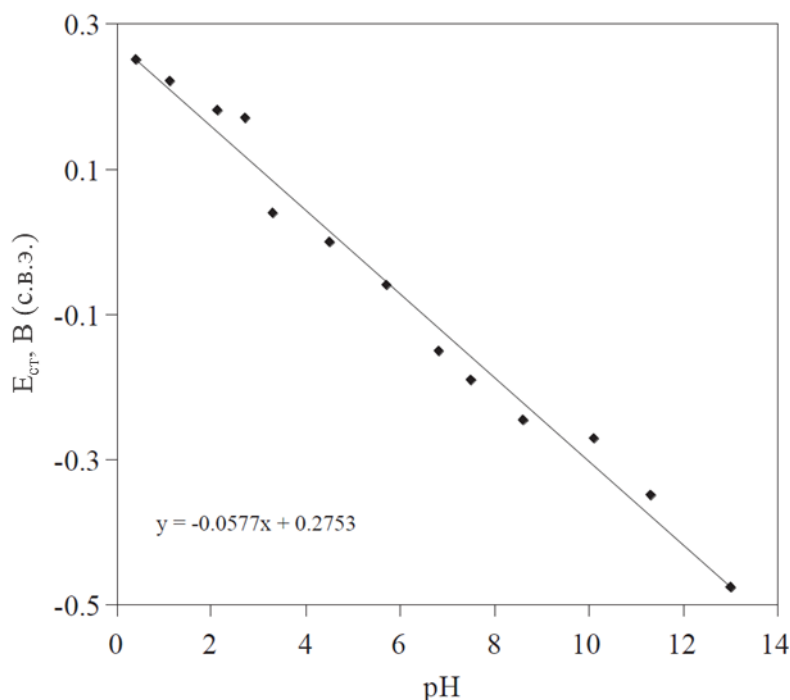
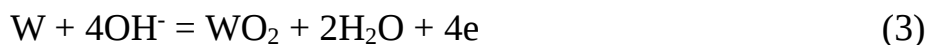
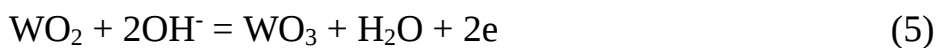
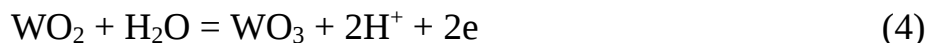


Рисунок 12. Влияние pH на бестоковый потенциал вольфрама в водных растворах [20].

Растворение вольфрама в водных средах протекает по многостадийному механизму [18]. Первая стадия – образование и рост окисной пленки по реакциям (2) и (3) в кислых и нейтральных (щелочных) средах соответственно:



Образовавшийся оксид вольфрама затем переходит в форму высшего оксида по реакциям (4) и (5):



На следующей стадии происходит гидратация оксидной пленки с образованием $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) в кислых средах и WO_4^{2-} (7) в нейтральных и щелочных средах:



Как видно, реакции 2–5, являются электрохимическими и зависят от приложенного потенциала, а скорость реакций (6) и (7) зависит исключительно от pH раствора. Этапы анодного растворения вольфрама можно проследить по анодным поляризационным кривым, представленным на рисунке 13 [20].

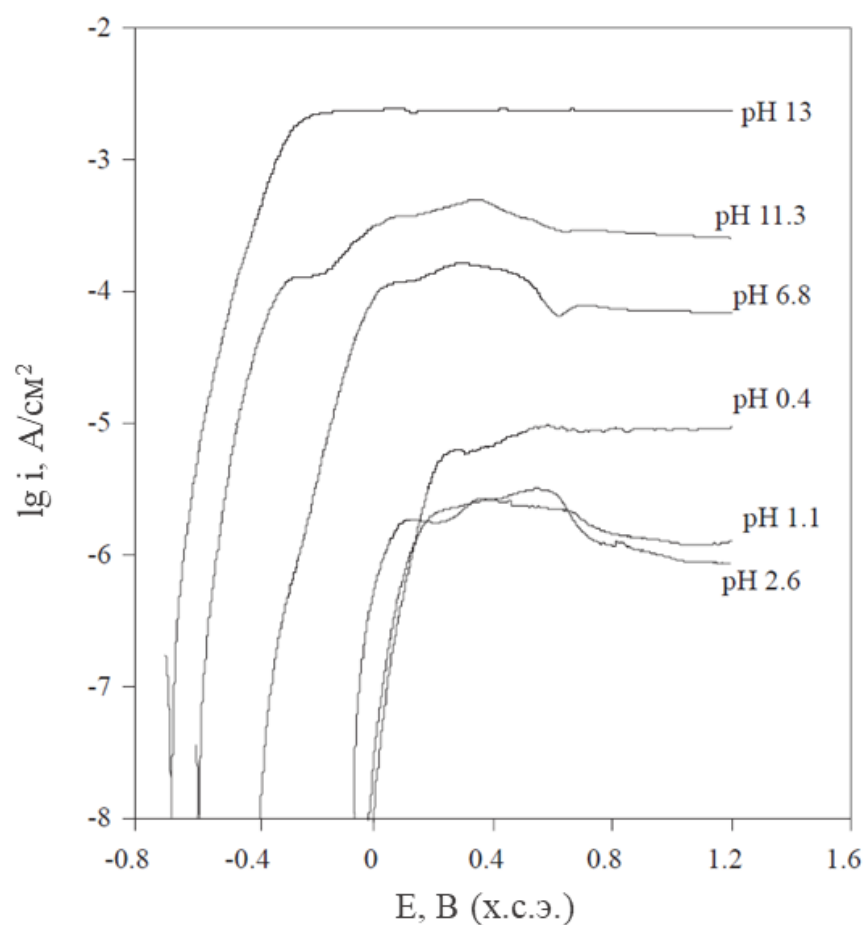


Рисунок 13. Влияние pH на электрохимическое поведение вольфрама при его анодной поляризации [20].

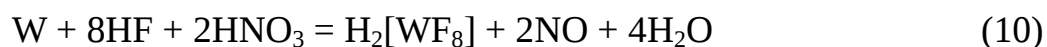
Так, вблизи бестокового потенциала на всех кривых прослеживается сильная зависимость анодного тока от приложенного потенциала, что характеризуется протеканием реакций (2)–(5) с последующим выходом на плато, где величина тока практически не зависит от приложенного потенциала, однако величина этого

анодного тока зависит от pH: в кислых средах, при pH от 0 до 5 величина анодного тока не превышает 10 мкА/см², тогда как при pH = 13 он может достигать 3–6 мА/см².

Поляризация вольфрамового углерода существенно влияет на строение окисных пленок на поверхности вольфрама [19]. В кислых средах наложение катодного потенциала не приводит к полному восстановлению оксида вольфрама, однако меняется соотношение толщин кристаллического WO₃ и гидратированного WO₃·H₂O слоев пленки в сторону уменьшения толщины кристаллического слоя с повышением катодного потенциала. По данным рамановской спектроскопии [19], в щелочных средах наложение катодного потенциала приводит к полному устранению оксидной пленки и, как следствие, торможению процесса окисления вольфрама.

В большинстве водных сред, в том числе и кислых, вольфрам корродирует с кислородной деполяризацией, о чем свидетельствуют исследования с вращающимся дисковым электродом [19]. Это приводит к тому, что скорость его растворения сильно зависит от доступа кислорода к поверхности. Так, в дистиллированной воде с добавлением 5% NaCl в спокойном растворе естественной аэрации при комнатной температуре скорость коррозии вольфрама не превышает 5 мкм/год [22], в той же среде при перемешивании может достигать 20 мкм/год [22], а при экспозиции в камере соляного тумана, в которой распыляется та же жидкая среда, скорость коррозии достигает 40 мкм/год [23].

В присутствии других окислителей, например, нитрат- и хромат-ионов, перекиси водорода, либо при наличии анодной поляризации, скорость коррозии вольфрама также существенно возрастает, при этом, величина коррозии зависит от pH раствора [18–21]. Среди кислых сред наиболее интенсивно вольфрам растворяется в смеси азотной и плавиковой кислот по реакциям (8)–(10), в зависимости от пропорции кислот:



Значения скоростей коррозии вольфрама приведены в таблице 4 [3, 24, 25].

Таблица 4. Значения скоростей коррозии вольфрама в различных средах [3, 24, 25].

Среда	Концентрация, %	Температура, °С	Скорость коррозии, мкм/год
HNO ₃	1–100	20	46,0
HCl	1–37	20	0
		100	50,0
		75	1,5
HF+HNO ₃ (2:3)	–	20	Быстро разрушается

Продолжение таблицы 4.

Среда	Концентрация, %	Температура, °C	Скорость коррозии, мкм/год
HF	3	20	0,6
		75	38,0
NaOH	Разбавленные растворы без O ₂	100	0
	Конц. растворы	100	0
KOH	10	10	10,0
		75	98,0
H ₂ SO ₄	10	20	0,1
		75	12,0

2. Получение материалов из вольфрама и его соединений

2.1. Восстановление оксида вольфрама водородом

На сегодняшний день единственный метод производства порошков вольфрама, применяемый в промышленности – это восстановление оксида вольфрама водородом [2, 3] по реакции (11):



В токе водорода при температурах 600 – 1100°C. В качестве сырья для получения порошка вольфрама помимо его триоксида применяют WO_{3-x} или вольфрамовую кислоту H₂WO₄.

Процесс восстановления – это не только химическое превращение оксида в металл, этот процесс сочетается с парофазным химическим транспортом вольфрама, который отвечает за характеристики получаемого порошка, что является особенностью системы W–O–H. Путем изменения параметров восстановления свойства порошка, такие как средний размер зерна, распределение размера зерна, форма зерна, агломерацию и т. д. можно регулировать в довольно широких пределах. На рисунке 14 показаны примеры частиц вольфрама, полученных при различных параметрах восстановления.

Процесс восстановления, помимо всего прочего, также представляет собой этап очистки, поскольку загрязнения, которые могут присутствовать в исходном порошке оксида вольфрама, в меньшей степени участвуют в парофазном транспорте вещества в процессе восстановления.

2.2. Получение карбидовольфрамовых порошков

Порошки карбидов вольфрама – основной материал для получения твердых сплавов и покрытий [2, 3]. Для получения карбида вольфрама в качестве исходного сырья применяют порошок вольфрама, восстановленный водородом. Зернистость исходного порошка определяет параметры получаемого порошка карбида вольфрама (см. рисунок 15) и время его получения, поэтому для производства карбида вольфрама могут применять как тонкодисперсные, так и крупнодисперсные порошки в зависимости от требований к изделию.

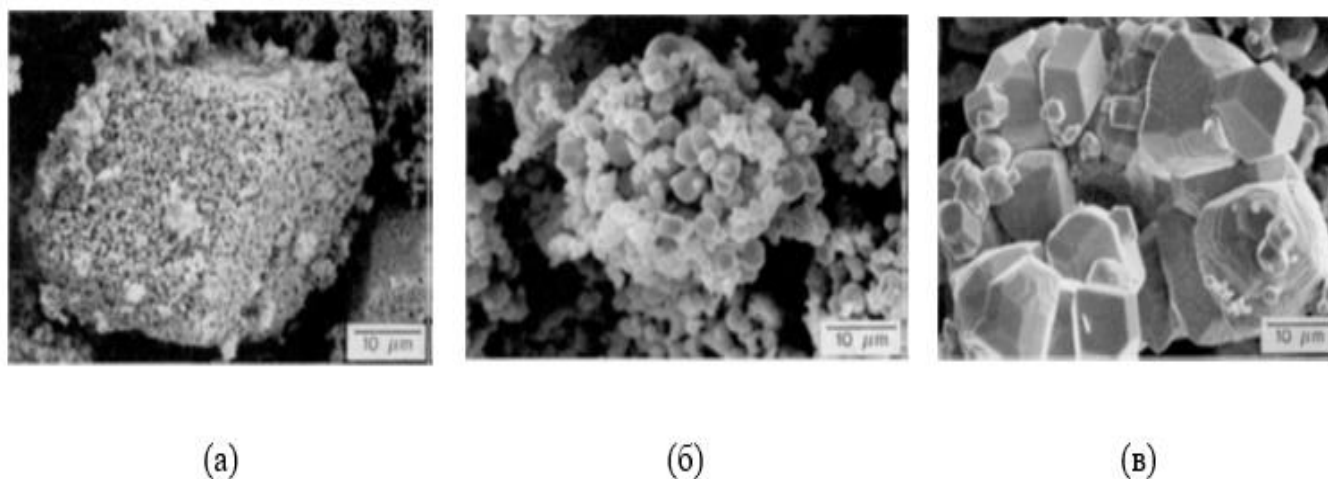


Рисунок 14. Микрофотографии порошка вольфрама, полученного при различных условиях восстановления: а) низкие температуры в отсутствие водяного пара; б) высокие температуры в отсутствие водяного пара; в) высокие температуры в присутствии водяного пара [2].

Порошок вольфрама и ламповую сажу в стехиометрическом соотношении (минимум 6,1% масс. углерода в шихте для монокарбида вольфрама) смешивают в стальных барабанах в течение 6 часов для получения максимально однородной шихты. Полученную смесь нагревают в графитовых тиглях до температур 1300–2200°C (в зависимости от зернистости порошка вольфрама) в атмосфере водорода.

Образование карбида вольфрама протекает по реакциям напрямую (12), либо через посредство углеводородов (13), образующихся при взаимодействии сажи и водорода (14).



В процессе производства карбида вольфрама вначале образуется промежуточный W_2C ввиду ограниченной скорости диффузии углерода в вольфраме, который с течением времени переходит в высший карбид вольфрама.

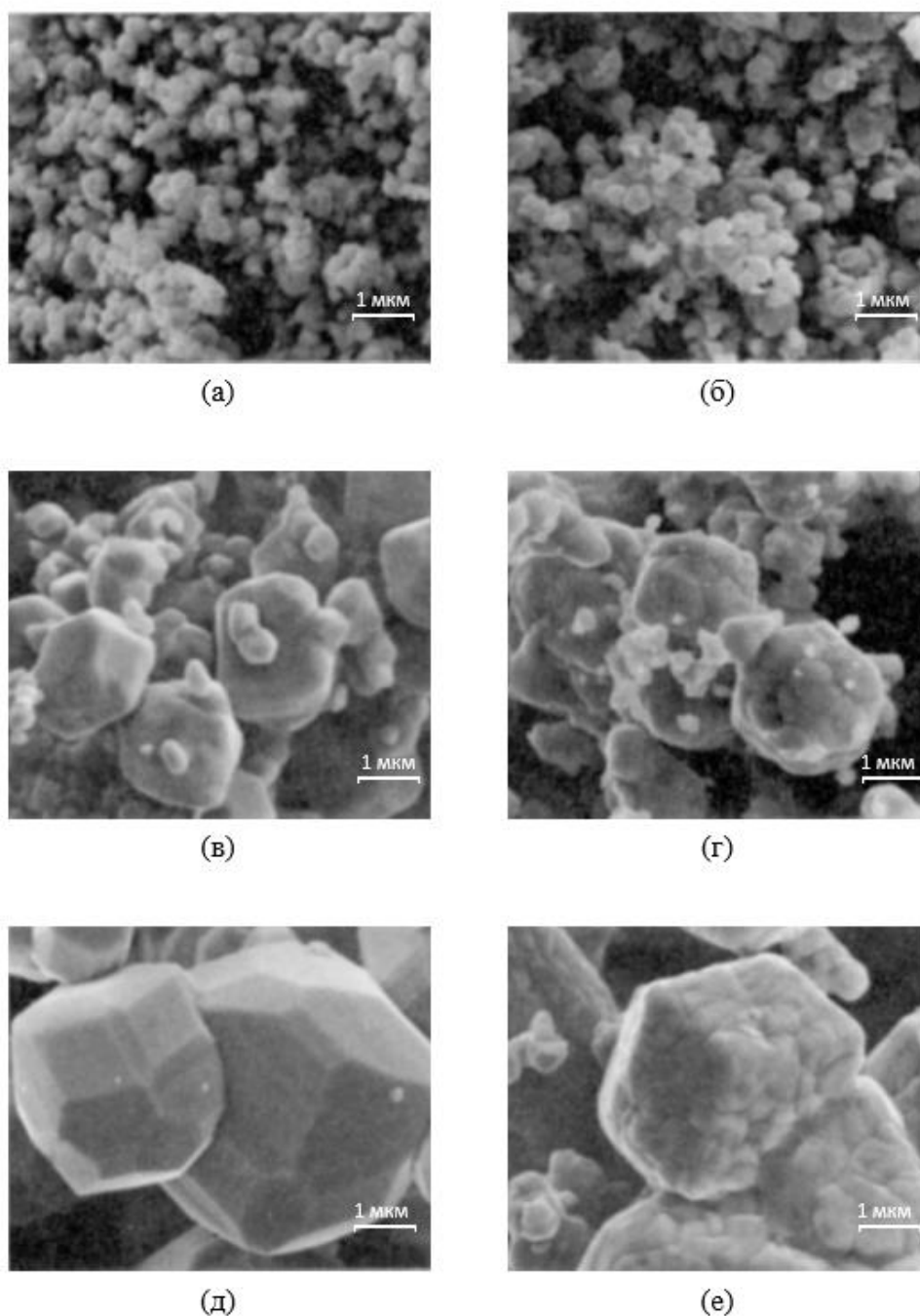
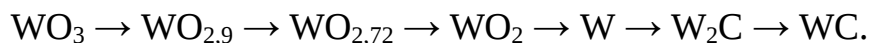


Рисунок 15. Микрофотографии: а) исходного порошка вольфрама, б) полученного порошка карбида вольфрама.

Стоит также отметить, что получение порошка карбида вольфрама возможно напрямую из его оксида путем восстановления его углеродом по реакции (15):



В этом случае цепочка превращений будет выглядеть следующим образом:



2.3. Производство объемных изделий из вольфрама и его соединений

2.3.1. Спекание вольфрамовых порошков

Спекание вольфрамовых порошков проводят в две стадии: прессование штабиков и спекание штабиков [2]. Штабики, размером от 280×8×8 мм до 60×40×40 мм являются полуфабрикатами для производства других изделий из вольфрама: вольфрамовой проволоки, пластин или ленты, а также как источник вольфрама для производства его летучих соединений—карбониллов [3, 26], галогенидов [3, 13, 27], металлоорганических соединений [3].

Прессование ведут в стальных разъемных прессформах при удельном давлении прессования 150–600 МПа на гидравлических прессах производительностью от 200 до 2000 тонн. Частицы вольфрама при холодном прессовании практически не подвергаются пластической деформации, поэтому уплотнение происходит в основном вследствие взаимного перемещения частиц и лишь в малой степени вследствие их сглаживания или скалывания угловых выступов. Остаточная пористость штабиков составляет 30–40%.

Спекание проводят в атмосфере водорода в две стадии: предварительное спекание при 1150 – 1300°C и высокотемпературное спекание при 3000°C. Предварительное спекание, проводимое в электрических муфельных водородных печах, приводит к упрочнению штабика, восстановлению поверхностных окислов, его усадке вследствие частичного устранения пористости и повышению его электропроводности. Высокотемпературное спекание, осуществляемое путем электроконтактного нагрева, формирует окончательную структуру штабика, наиболее благоприятную для обработки давлением.

2.3.2. Производство твердых сплавов

Использование карбидов вольфрама в чистом виде ограничено их хрупкостью. Создание сплавов, обладающих наряду с высокой твердостью и износостойкостью также и достаточной прочностью, было осуществлено путем сочетания монокарбида вольфрама с вязкими металлами группы железа, преимущественно кобальтом. Такие сплавы могут быть получены методом порошковой металлургии и называются твердыми сплавами [28–33].

Твёрдые сплавы – твёрдые и износостойкие металлокерамические и металлические материалы, которые изготавливаются из твёрдых и тугоплавких материалов на основе карбидов вольфрама, титана, тантала, хрома, связанных кобальтовой или никелевой металлической связкой, при различном содержании кобальта или никеля.

По химическому составу твёрдые сплавы классифицируют на:

- вольфрамокобальтовые твёрдые сплавы (ВК);
- титановольфрамокобальтовые твёрдые сплавы (ТК);
- титанотанталовольфрамокобальтовые твёрдые сплавы (ТТК).

Обозначения марок сплавов построено по следующему принципу:

1–я группа–сплавы, содержащие карбид вольфрама и кобальт. Обозначаются буквами ВК, после которых цифрами указывается процентное содержание в сплаве кобальта. К этой группе относятся следующие марки: ВК3, ВК3М, ВК6, ВК6М, ВК6ОМ, ВК6КС, ВК6В, ВК8, ВК8ВК, ВК8В, ВК10КС, ВК15, ВК20, ВК20КС, ВК10ХОМ, ВК4В.

2–я группа–титановольфрамовые сплавы, имеющие в своём составе карбид титана, карбид вольфрама и кобальт. Обозначается буквами ТК, при этом цифра, стоящая после букв Т обозначает процентное содержание карбидов титана, а после буквы К–содержание кобальта. К этой группе относятся следующие марки: Т5К10, Т14К8, Т15К6, Т30К4.

3–я группа–титанотанталовольфрамовые сплавы, имеющие в своём составе карбид титана, тантала и вольфрама, а также кобальт и обозначаются буквами ТТК, при этом цифра, стоящая после ТТ процентное содержание карбидов титана и тантала, а после буквы К–содержание кобальта. К этой группе относятся следующие марки: ТТ7К12, ТТ20К9.

4–я группа–сплавы с износостойкими покрытиями. Имеют буквенное обозначение ВП. К этой группе относятся следующие марки: ВП3115 (основа ВК6), ВП3325 (основа ВК8), ВП1255 (основа ТТ7К12).

Твердые сплавы применяют в основном для обработки резанием как материал резца, либо для оснащения бурового инструмента. Однако, ввиду высокого содержания керамической компоненты (карбид вольфрама), они обладают также и высокой коррозионной стойкостью в слабокислых, нейтральных и щелочных средах, что позволяет применять их в качестве материалов запорной арматуры, либо пар трения насосов различных конфигураций. Ограничения в применении этих материалов как коррозионностойких связано с особенностями коррозионного поведения связующих компонентов (кобальт или никель). В кислых средах будет протекать селективное растворение связки, что приведет к потере механических свойств и даже целостности изделия [34, 35].

Типичная микроструктура твердого сплава представлена на рисунке 16 [2]. Большую часть пространства в твердом сплаве занимают ограниченные частицы карбида вольфрама, однако для достижения наиболее эффективных характеристик материала необходимо, чтобы каждая из частиц карбида находилась в металлической матрице, поскольку агломерация частиц карбида приведет к снижению прочности материала.

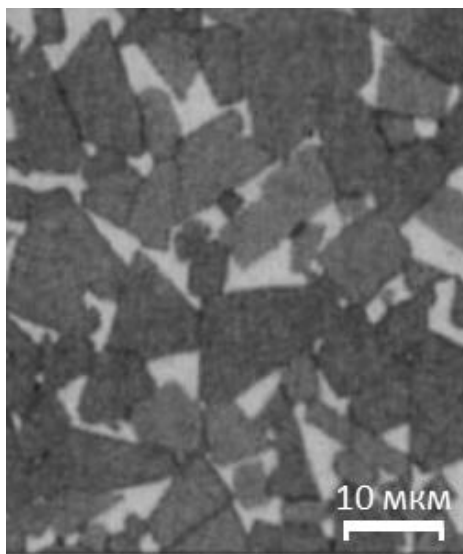


Рисунок 16. Микроструктура твердого сплава BK10.

Технологическая схема получения твердых сплавов включает следующие базовые операции:

- 1) изготовление исходных материалов – порошков карбида вольфрама и кобальта;
- 2) приготовление шихты из порошков WC и Co;
- 3) прессование шихты;
- 4) спекание.

Метод получения порошка карбида вольфрама описан в части 2.2. Для приготовления смеси порошков, компоненты смешивают в необходимой пропорции и загружают в шаровые мельницы с шарами из твердого сплава. Для улучшения условий смешивания и измельчения размол проводят в жидкой среде (чаще всего в этиловом спирте). Удаление спирта затем проводят в вакуумных дистилляторах с последующей конденсацией этанола для повторного его применения.

Прессование изделий из смеси проводят в стальных пресс-формах на автоматических, механических или гидравлических прессах. Ввиду малой пластичности карбида вольфрама формование изделий проводят при введении пластификатора (спиртовой раствор гликоля, раствор парафина в тетрахлоруглероде и т.п.). Смесь прессуют под давлением 50–150 МПа в пресс-форме целевого изделия. Спекание проводят также по двухстадийной схеме, но при существенно меньшей, чем

для порошка вольфрама температуре. Предварительное спекание при 300–1000°C в две стадии в двухзонных печах: сначала при 300–400°C в холодной зоне печи для удаления пластификатора, а затем при 700–1000°C для усадки и повышения прочности спека. Высокотемпературное спекание проводят при температурах 1400–1500°C. Эта температура несколько ниже температуры плавления кобальта 1495°C, однако в тройной системе W–C–Co в месте контакта WC и Co образуется жидкая фаза, что иллюстрирует псевдобинарный разрез тройной диаграммы W–C–Co по линии WC–Co (рисунок 17) [2].

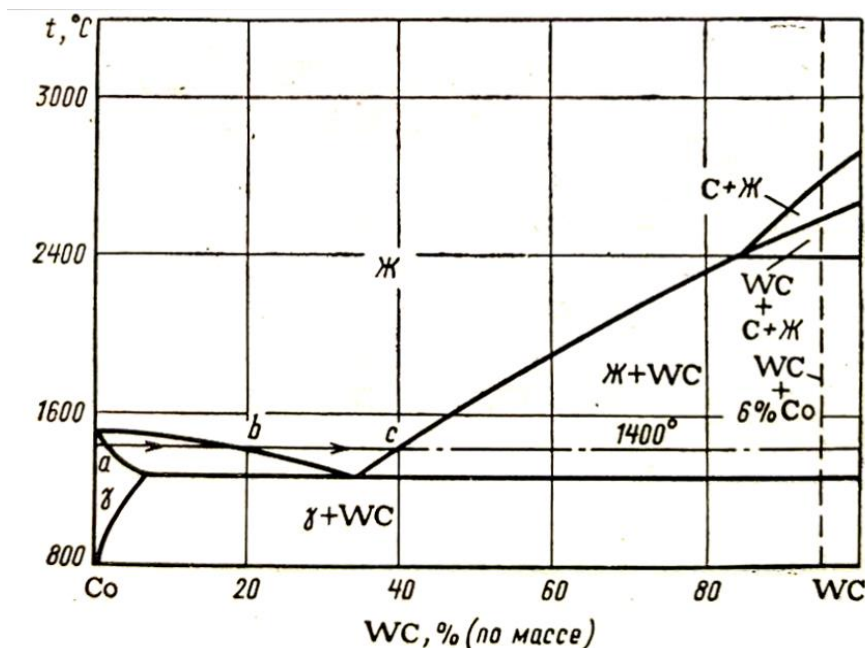
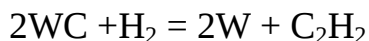


Рисунок 17. Упрощенный псевдобинарный разрез системы W–C–Co по линии WC–Co.

Спекание изделий проводят в атмосфере водорода в графитовых тиглях с защитной углеродсодержащей засыпкой, предотвращающей разуглероживание карбида вольфрама водородом:



Полученное изделие имеет целевую форму и требует лишь механической обработки поверхности для придания ему необходимой шероховатости и внешнего вида.

3. Получение покрытий на основе вольфрама, его сплавов и соединений

Покрывтия на основе вольфрама и его соединений имеют широкое применение в промышленности. Ввиду их тугоплавких свойств получение таких покрытий методами, основанными на плавлении-кристаллизации (из расплавов) технически невозможно. В связи с этим, широкое распространение получили технологии

электрохимического и химического газофазного осаждения, а также газотермического и вакуумного напыления вольфрамсодержащих покрытий.

3.1. Электрохимическое и химическое осаждение вольфрамсодержащих покрытий из жидких сред

Метод гальванической металлизации является одним из самых распространенных в промышленности методов получения покрытий [36]. В основе электрохимического метода получения металлических и композиционных покрытий лежит процесс электролиза растворов или расплавов электролитов [37–40] и ионных жидкостей [41–45] с образованием металлических осадков на катоде. Метод обладает рядом преимуществ, в том числе низкая себестоимость, простота реализации и доступность исходных веществ для приготовления гальванических ванн. Одним из ограничений метода является нанесение покрытий на изделия сложной формы, которые требуют сложной оснастки для нанесения равномерных покрытий. Это ограничение может быть преодолено применением метода химико-каталитической металлизации, представляющего собой электрохимическое восстановление ионов металла на покрываемой поверхности в присутствии восстановителей, в роли которых выступают такие соединения как гипофосфит натрия, гидразин, диметиламинборан [36, 46–50].

Проблема получения вольфрамовых покрытий электрохимическим способом из водных растворов заключается в невозможности прямого электрохимического восстановления вольфрамат-иона или оксида вольфрама с образованием металлической фазы [3, 13, 51, 52], однако возможно получение сплавов вольфрама с никелем, кобальтом, хромом за счет “индуцированного соосаждения” [51–54], что актуально и для процессов химико-каталитической металлизации [46, 55].

Одним из возможных применений сплавов вольфрама является использование их в качестве перспективных каталитически-активных слоев для реакции выделения водорода [56], но существует и перспектива их использования в качестве антикоррозионных покрытий [57, 58]. Отмечается [57], что введение вольфрама в сплавы никеля приводит к улучшению его антикоррозионных свойств за счет снижения пористости осаждаемого слоя. Еще одним возможным применением является улучшение износостойкости поверхности [55, 59]. Так, в сплавах Ni–W–P и Ni–W–B отмечается рост микротвердости с 4 до 15 ГПа, которая сравнима с твердостью некоторых керамических покрытий на базе ZrO_2 , Al_2O_3 [60, 61], в результате их термической обработки в температурном интервале 400–600°C по причине формирования в них многофазной структуры, компонентами которых выступают фосфиды и бориды никеля (Ni_3P , Ni_3B), а также соединений вольфрама W_3P , W_2B .

Альтернативным электрохимическим методом получения вольфрамсодержащих покрытий является гальваническое осаждение композиционных покрытий из

суспензий, приготовленных из растворов электролитов и порошковых материалов [36, 61–63]. Данный метод предполагает внедрение соединений вольфрама (чаще всего его карбидов) в качестве добавки в электрохимически осажденное покрытие на основе никеля, кобальта, хрома или меди [61, 64–66] для придания материалу покрытия особых свойств: повышенной микротвердости и износостойкости. При этом в формировании покрытия участвуют два физико-химических процесса – электрохимическое восстановление ионов металла-связки, а также миграция в электростатическом поле и катафоретическое осаждение частиц порошка на ростовой поверхности с их последующим “захоронением” в структуре металлической матрицы [36, 67–69]. Типичная микроструктура композиционного электрохимического покрытия представлена на рисунке 18 [66].

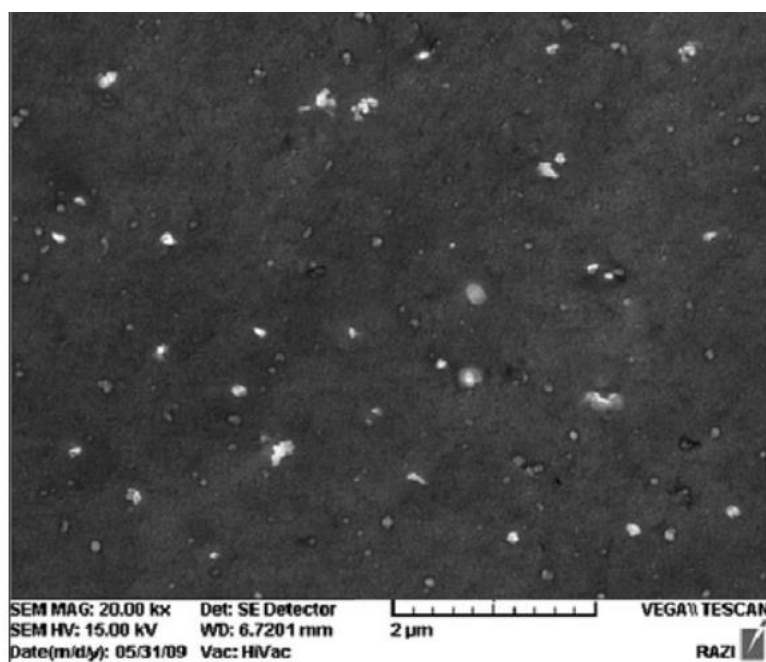


Рисунок 18. Микроструктура композиционного электрохимического покрытия Cr–WC [66].

Видно, что карбидные включения достаточно рассеяны в структуре хрома, и по данным авторов [66] их весовая доля не превышает 3%.

Получение композиционного электрохимического покрытия с включениями твердых частиц, как правило, имеет целью улучшение механических свойств покрытия и с этой целью эффективнее применять алмазные порошки [70], собственная твердость которых существенно выше, чем твердость карбида вольфрама. С точки зрения антикоррозионных свойств также стоит отдать предпочтение неэлектропроводным добавкам, таким как Al_2O_3 , алмаз, SiO_2 , поскольку электропроводные фазы могут образовывать с металлом основы гальваническую пару, которая ухудшает коррозионную стойкость покрытия.

3.2. Газотермическое напыление композиционных покрытий на основе соединений вольфрама

Газотермическое напыление защитных покрытий—интенсивно развивающаяся технологическая область ввиду простоты оборудования, которое применяется для нанесения покрытия, универсальности метода и существенного развития порошковых материалов в последние годы. Метод зародился достаточно давно [29], развиваясь вместе с порошковой металлургией, и в настоящее время широко применяется для нанесения металлических и композиционных покрытий [71]. Метод основан на плавлении металлических материалов, доставке частиц металлического расплава к покрываемой поверхности с последующей кристаллизацией расплава на поверхности с образованием покрытия. В качестве источника тепловой энергии может служить электрический разряд или сгорание топлива, а в качестве исходного материала—металлические или металлокерамические порошки и проволоки. На рисунке 19, показаны схемы установок для нанесения газотермических покрытий наиболее распространенными методами детонационного (рисунок 19(а) [71] и высокоскоростного газопламенного напыления (рисунок 19(б) [71], представляющие импульсный и непрерывный режимы нанесения соответственно.

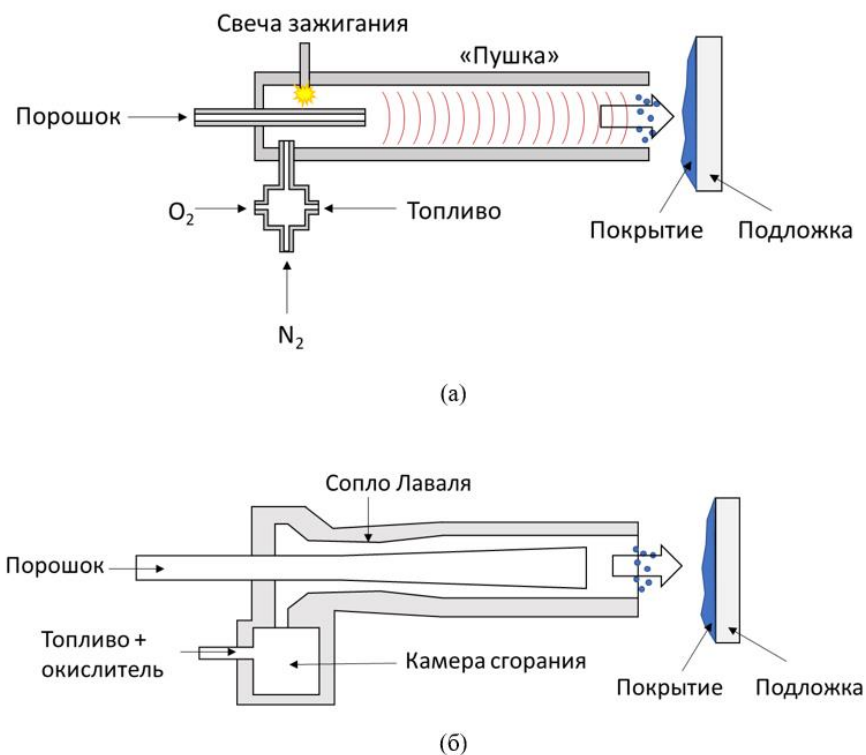


Рисунок 19. Схемы установок для: а) детонационного напыления; б) газопламенного напыления [71].

Для обеспечения равномерности свойств покрытия на различных участках поверхности смесь порошков должна быть однородной. Для нанесения покрытий, содержащих тугоплавкие материалы, применяют механические смеси порошков, конгломерат порошков (40–100 мкм), капсулированные порошки, из которых получают композитные (двух- или многослойные) порошки. При взаимодействии оплавленных порошков с атмосферой происходит захват газов, которые являются причиной образования закрытых и открытых пор в наносимом покрытии. Частично эта проблема может быть решена путем применения установок для плазменного напыления в контролируемой защитной атмосфере [71, 72]. Адгезия газотермических покрытий во многом определяется кинетической энергией напыляемых частиц. Детонационно-газовый способ нанесения [72] позволяет существенно увеличить скорость частиц (до 1,5–4 км/с), что приводит к увеличению силы сцепления с подложкой. Типичная пористость газотермических покрытий представлена в таблице 5. Согласно данным, представленным в таблице 5, покрытия, полученные детонационным газотермическим методом, имеют наименьшую пористость. Однако этот способ имеет ряд недостатков, включая высокую стоимость оборудования, необходимость принудительного охлаждения детали и ограниченность ассортимента изделий, покрываемых данным методом.

Таблица 5. Типичная пористость газотермических покрытий.

Способ нанесения покрытия	Общая пористость, %	Источник
Детонационный способ	0,8–3	[29, 71, 72]
Газопламенный способ	8–12	[29, 71]
Плазменный способ	10–20	[29, 71]

Высокая пористость газотермических покрытий препятствует их применению в качестве самостоятельных антикоррозионных покрытий без дополнительной обработки – заполнения пор [73] или термомеханической обработки [74]. С другой стороны, методы газотермического напыления позволяют наносить композиционные покрытия, содержащие карбиды вольфрама, неограниченной толщины на крупногабаритных изделиях, что позволяет применять их на элементах запорной арматуры трубопроводов. Перспективным направлением в улучшении антикоррозионных свойств газотермических покрытий можно считать легирование металлической матрицы легко пассивирующимся элементом [35], либо выбор такого элемента в качестве материала матрицы [66].

3.3. Методы вакуумного напыления покрытий на основе вольфрама и его соединений

Вакуумное напыление, называемое также PVD (physical vapor deposition), также является одним из интенсивно развивающихся методов осаждения защитных

покрытий. Метод основан на испарении или распылении твёрдого материала при низких давлениях с последующей конденсацией паров на покрываемой поверхности и образованием покрытия [75]. Для испарения материала используются различные виды высокоэнергетического воздействия, такие как: распыление в плазме различной природы, в том числе газоразрядной, магнетронной, а также распыление под действием электронного луча; и испарением посредством термического воздействия, например, при электроконтактном, индукционном, электронно-лучевом, лазерном, электродуговом и т.д. В зависимости от температуры нагрева получаемая паровая фаза может быть частично или полностью ионизирована.

Покрытия, получаемые методом PVD, типично имеют небольшую толщину, и связано это с возникновением напряжений роста в покрытии по мере его осаждения. Эти напряжения тем выше, чем больше толщина покрытия. Оптимальной с точки зрения эксплуатационных характеристик считаются покрытия толщиной около 2 мкм [75].

Покрытия на основе вольфрама и его карбидов могут быть получены методами магнетронного и вакуумно-дугового напыления [76–78], где в качестве материала мишени используется вольфрам, полученный методами порошковой металлургии или химического газофазного осаждения. Данные о коррозионной стойкости таких покрытий в литературе не представлены, однако известно, что ввиду столбчатой структуры и малой толщины PVD покрытия имеют заметную проницаемость [79], что негативно сказывается на их противокоррозионной способности.

3.4. Химическое осаждение покрытий на основе вольфрама и его соединений

Химическое газофазное осаждение (англ. CVD—chemical vapour deposition)—это процесс получения твердого вещества на нагретой поверхности из газовой фазы посредством химической реакции. CVD процесс, как и процесс физического газофазного осаждения, по природе атомистический, то есть частицы, участвующие в осаждении—это атомы или молекулы [80].

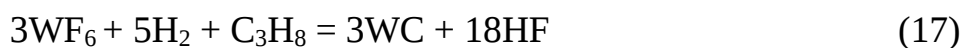
Химическое газофазное осаждение—это гибкий процесс, позволяющий получать как покрытия, так и волокна, порошки, объемные монокристаллические материалы. Технология CVD пригодна для создания металлических и неметаллических материалов, керамик, мономатериалов и композитов. Химическим осаждением из газовой фазы получают функциональные слои для микроэлектроники, оптики и оптоэлектроники, подшипников скольжения, защиты от износа и коррозии.

Вольфрам и его соединения могут быть получены путем восстановления его летучих соединений водородом: $W(CO)_6$ [26, 80], WCl_6 [80], WF_6 [13, 27, 80].

Химический процесс, лежащий в основе синтеза вольфрама из его фторида, может быть представлен следующей реакцией [13, 27, 80]:



В указанном виде данная реакция представляет собой восстановление гексафторида вольфрама водородом. При введении в систему углеродсодержащих газов (метан, этилен, пропан, бензол и т.п.) одновременно с процессом восстановления гексафторида вольфрама водородом протекает реакция образования карбида вольфрама, которая может быть записана следующим образом [81, 82]:



Реакции (16) и (17) не в полной мере описывают механизм осаждения твердых слоев на основе вольфрама из его гексафторида, поскольку не учитывают стадийность процесса, а также его побочные и промежуточные продукты. Цепь превращений, наиболее вероятно протекающих в системе $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$ представлена на рисунке 20 [83–85]. Газообразный гексафторид вольфрама химически адсорбируется на W подложке с небольшой теплотой (102,0 кДж/моль). При этом молекула гексафторида связана с подложкой одной химической связью, отмеченной на рисунке 20 верхним индексом 1. Затем от адсорбированного гексафторида ($^1\text{WF}_6$) отщепляется адсорбированный фтор в состоянии ^2F , образуя адсорбированный пентафторид ($^2\text{WF}_5$) с двумя связями (верхний индекс 2), который в свою очередь разлагается с образованием тетрафторида ($^2\text{WF}_4$). Прямое экспериментальное подтверждение существования адсорбированных пента и тетрафторида вольфрама при водородном восстановлении гексафторида вольфрама водородом на вольфрамовой подложке было зафиксировано *in situ* методом ИК-Фурье спектроскопии [86]. Далее, при бомбардировке адсорбированного тетрафторида газообразным гексафторидом вольфрама, образуется димер $^2\text{W}_2\text{F}_{10}$. Затем $^2\text{W}_2\text{F}_{10}$ трансформируется в $^2\text{W}_2\text{F}_8$, 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 $^1\text{WF}_6$ в $^2\text{WF}_5$ и $^2\text{W}_2\text{F}_{10}$ в $^2\text{W}_2\text{F}_8$). Однако при снижении температуры до 72–793 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).

Фтор адсорбируется в поверхностных состояниях: с одной связью ^1F , мостиковое ^2F и квадрупольное ^4F . При разложении гексафторида вольфрама на вольфраме все три состояния имеют место быть, но мостиковое положение, как оказалось, является основным. 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 (рисунок 20).

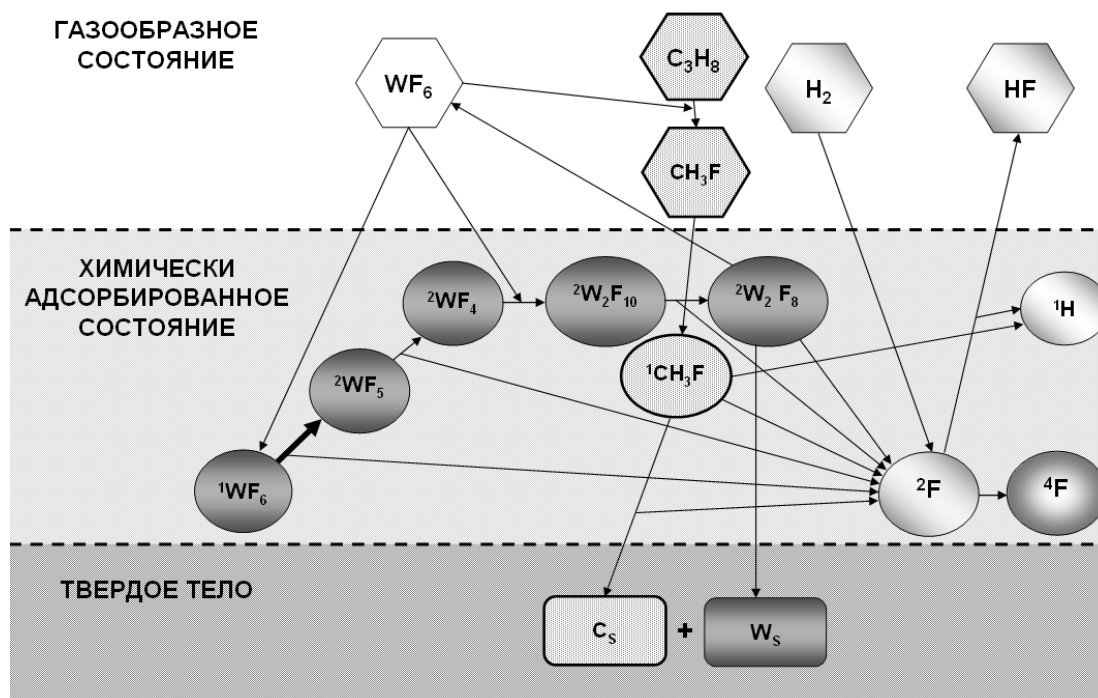


Рисунок 20. Механизм химических превращений смеси $\text{WF}_6 + \text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_8$, приводящий к синтезу карбида вольфрама.

Описанный выше механизм дает представление о химических процессах, приводящих к образованию вольфрама. Однако в присутствии пропана картина химического синтеза не претерпевает значительных изменений. Пропан во фторидной атмосфере претерпевает ряд химических превращений в газовой фазе, которые приводят к образованию различных фторпроизводных алканов. Именно им в данной системе отводится роль агента, вступающего в реакцию с адатомом вольфрама с образованием его карбида:



В зависимости от пропорции компонентов газовой фазы, общего давления и температуры, процесс химического осаждения из газовой фазы позволяет получать непрерывный ряд твердых растворов и соединений в системе W–C, включая неравновесные фазы типа $\beta\text{-W}$ [22, 81–83, 87].

Схема установки для получения защитных покрытий системы W–C представлена на рисунке 21.

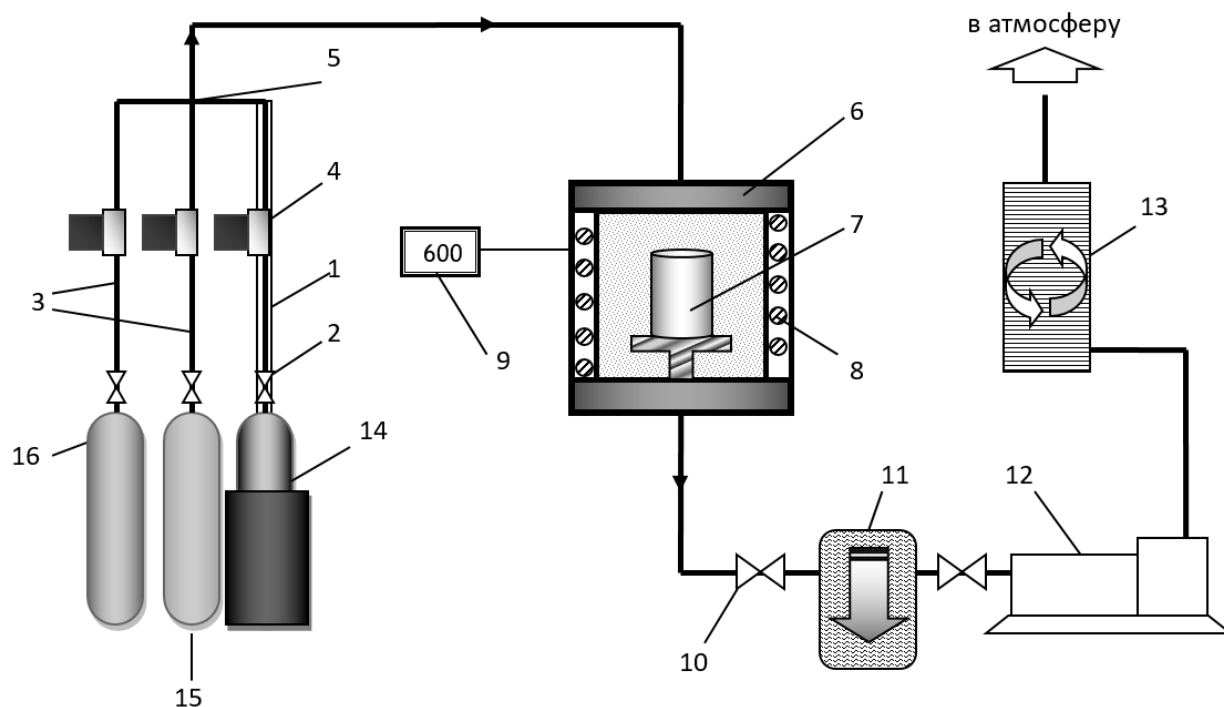


Рисунок 21. Схема установки для химического газозащитного осаждения слоев системы W-C.

1 – подогрев магистрали подачи WF_6 ; 2 – вентиль; 3 – газовые магистрали;
 4 – регуляторы расхода газа; 5 – смеситель; 6 – реактор; 7 – покрываемая деталь;
 8 – нагреватели; 9 – регулятор температуры реактора; 10 – вентиль откачки камеры реактора; 11 – криогенная ловушка; 12 – вакуумный насос;
 13 – скруббер; 14 – термостатируемый баллон-испаритель WF_6 ;
 15 – баллон H_2 ; 16 – баллон C_3H_8 .

Формирование покрытия осуществляется из смеси газов: гексафторид вольфрама WF_6 , водород H_2 и пропан C_3H_8 . Температура процесса 350–650°C (оптимальный интервал 500–600°C) давление 100 Па–10 кПа [13, 27, 80–88]. Процесс позволяет получать покрытия толщиной от 0,5 до 500 мкм различного фазового состава микротвердостью от 4,5 до 40 ГПа. Регулирование фазового состава покрытия осуществляют посредством соотношения компонентов газовой смеси $WF_6 : H_2 : C_3H_8$.

Стоит особо подчеркнуть, что процесс химического газозащитного осаждения далек от равновесия, следовательно, все фазы, получаемые в ходе процесса, являются неравновесными. Это говорит о том, что свойства этих фаз и слоев на их основе будут значительно отличаться от таковых для материалов, полученных металлургическим методом. На рисунке 22 показана зависимость микротвердости слоев системы W-C от содержания в них углерода [83].

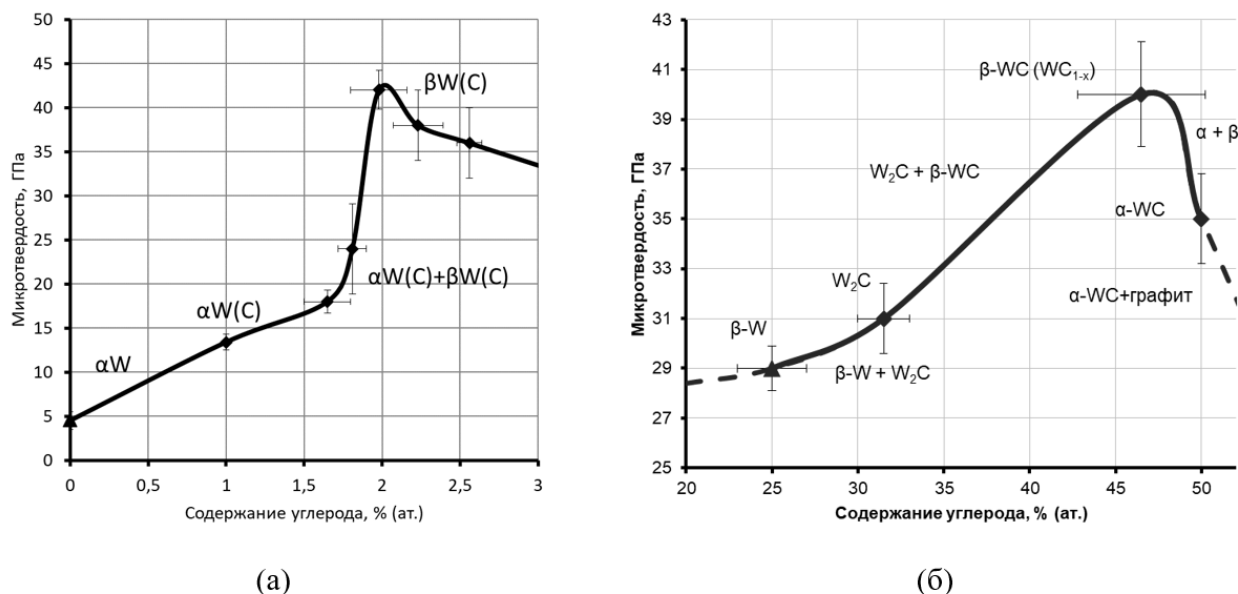


Рисунок 22. Микротвердость слоев системы W–C в зависимости от содержания углерода: а) микротвердость слоев на основе вольфрама, б) микротвердость карбидов вольфрама и их комбинаций [22].

Микротвердость вольфрама (рисунок 22а), полученного методом CVD выше микротвердости металлургического вольфрама на 10–30% и составляет величину порядка 5 ГПа. Далее, при появлении в осажденных слоях углерода, микротвердость возрастает до значений 17 – 19 ГПа. Углерод при этом неравновесно растворяется в кристаллической решетке вольфрама, а избыточный углерод, взаимодействуя с вольфрамом, выделяется в виде W_2C . Слои $\beta-W$ демонстрируют аномально высокую твердость, достигающую значений 40 ГПа, являясь при этом металлической фазой, обладающей, однако, широкой областью гомогенности с содержанием углерода 2–25% (ат.)

При дальнейшем росте концентрации углерода система находится в двухфазном состоянии $\beta-W + W_2C$ до тех пор, пока концентрация W_2C не достигает 100% (рисунок 22(б)). В этой области концентрации углерода вольфрам склонен образовывать карбиды (W_2C , WC_{1-x} , WC) и их смеси ($W_2C + WC_{1-x}$, $WC_{1-x} + WC$). Далее в осажденном слое образуется двухфазная система $WC + C_{\text{граф}}$, где $C_{\text{граф}}$ – графит.

Таким образом, микротвердость слоев системы W–C варьируется в пределах 4.5–42 ГПа, причем для получения покрытия той или иной твердости не требуются смена прекурсора и внесение изменений в конструкцию установки.

Механические свойства любого материала во многом определяются его структурой. Важную роль играет строение элементарной ячейки кристаллической решетки материала, размер зерен, количество структурных составляющих материала и т. п.

На рисунке 23 показана типичная микроструктура вольфрама, полученного методом CVD [13]. Видно, что вольфрам обладает ярко выраженной столбчатой структурой с поперечным размером зерна порядка 5–10 мкм и продольным размером порядка 100 мкм. Видно также, что поперечный размер зерна увеличивается при движении от подложки (на рисунке – снизу вверх). Столбчатую структуру можно устранить длительным рекристаллизационным отжигом, или введением дополнительных прекурсоров в процессе осаждения покрытия, например, силана (SiH_4) для периодического прерывания роста столбчатых кристаллитов [80].

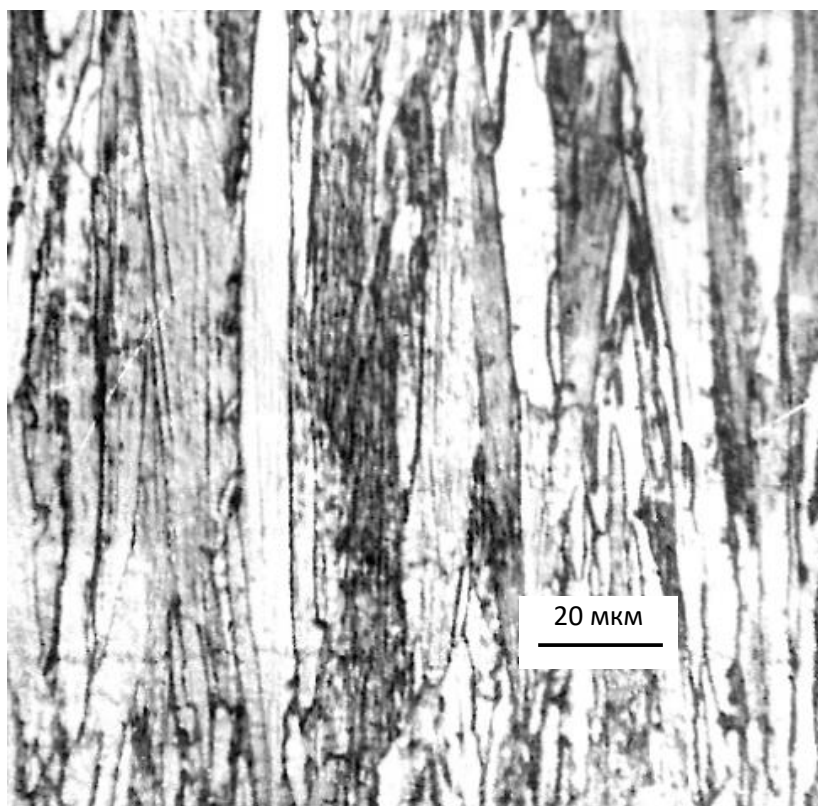


Рисунок 23. Металлографическое изображение поперечного шлифа вольфрама.

При добавлении в систему углеродсодержащих агентов меняется структура осадка. Так, при малой доле углерода, в зернах вольфрама можно заметить образование включений второй фазы, которая идентифицируется как W_2C (рисунок 24(а)) [83]. Размер и количество этих включений настолько малы, что они не могут быть замечены рентгеновским дифракционным анализом. Считается, что включения карбидной фазы ответственны за увеличение твердости вольфрамового слоя, то есть имеет место дисперсионное упрочнение.

При дальнейшем увеличении содержания углерода в покрытии увеличивается и доля карбидов в фазовом составе слоя. На рисунке 24(б) показана типичная микроструктура карбида дивольфрама W_2C . Характер структуры CVD-слоя существенно меняется: вместо столбчатой крупнозернистой структуры вольфрама

появляется равноосная мелкозернистая структура с размером зерна порядка 0,5 мкм. На рисунке 24(в) показана микроструктура кубического монокарбида вольфрама WC_{1-x} . Структура карбида близка к аморфной, однако отдельные кристаллиты четко просматриваются, и их размер оценивается в пределах 3–5 нм. Наличие кристаллической структуры подтверждается и дифракционной картиной, снятой на слое WC_{1-x} .

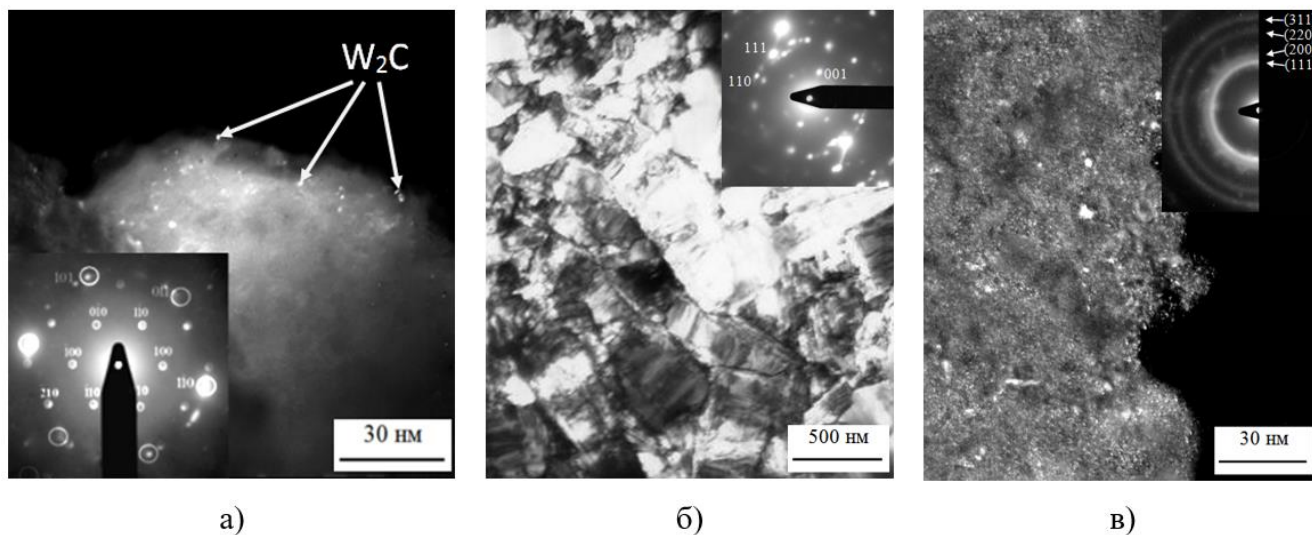


Рисунок 24. ПЭМ изображения структур твердых слоев системы W–C: а) композит на основе вольфрама; б) карбид дивольфрама W_2C ; в) кубический монокарбид вольфрама WC_{1-x} .

Для повышения сопротивления изнашиванию целесообразно нанесение защитного износостойкого покрытия. Эффективность износостойкого покрытия, по сравнению с применением изделий из твердых сплавов, обусловлена тем, что износ происходит исключительно на поверхности образца, поэтому упрочнение поверхностного слоя позволяет увеличить износостойкость изделия не в ущерб механической прочности изделия.

Износостойкость твердого покрытия во многом зависит от условий его эксплуатации. Наличие любой жидкости или твердых частиц на границе между трущимися поверхностями принципиально изменяет характер их износа. Также существенно и наличие ударных нагрузок, которые могут разрушать твердые, но хрупкие защитные покрытия, частицы которых, попадая в зону трения, усугубляют износ. Так или иначе, принято считать, что для однородных материалов с гладкой морфологией их износостойкость находится в прямой зависимости от микротвердости. рисунок 25 демонстрирует эту закономерность. На нем показаны результаты испытаний на износостойкость твердого покрытия на основе вольфрама микротвердостью 17 ГПа в сравнении с покрытием из карбида дивольфрама (W_2C),

твердым сплавом ВК-6 и быстрорежущей сталью Р6М5 в режиме сухого трения с вращающимся прижимным роликом из корунда. Видно, что износостойкость W_2C покрытия более чем в 10 раз выше износостойкости быстрорежущей стали Р6М5 и в два раза выше износостойкости твердого сплава ВК-6. Износостойкость твердого нанокompозита на основе вольфрама находится на уровне твердого сплава и более, чем в 5 раз, выше износостойкости быстрорежущей стали Р6М5 [82].

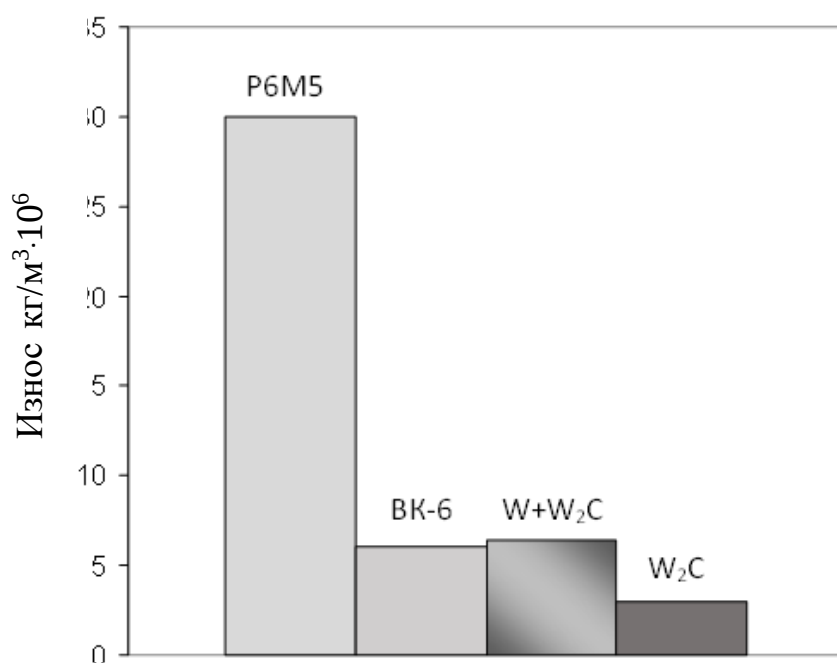


Рисунок 25. Износостойкость различных твердых материалов в сравнении с износостойкостью твердых CVD слоёв.

При выборе материала покрытия в первом приближении можно принять во внимание литературные данные о коррозионной стойкости вольфрама и его карбидов, полученных металлургическим методом. Однако следует иметь в виду, что состав и структурное состояние материала покрытия существенно отличаются от таковых для металлургических материалов, а толщина покрытия ограничена величиной 100 мкм для вольфрамовых покрытий и 20 мкм для карбидных покрытий. Поэтому для прогноза работоспособности покрытия целесообразно исследовать его антикоррозионную способность в конкретных условиях. В таблицах 6 и 7 представлены результаты испытаний покрытий системы W–C в растворах серной и азотной кислот [82].

W+W₂C–CVD твёрдый композит на основе вольфрама HV = 17 ГПа; W₂C–CVD карбид вольфрама HV = 33 ГПа; Р6М5 – быстрорежущая сталь HV = 8,5 ГПа; ВК-6 – твёрдый сплав HV = 18 ГПа.

Таблица 6. Коррозия CVD покрытий в растворах азотной кислоты [82].

Состав покрытия	Микротвердость, HV, ГПа	Скорость коррозии, Кп, мкм/год	
		6,3% (1 н.) HNO ₃	25% HNO ₃
W+W ₂ C	10	10	14
	17	12	15
W ₂ C	33	31	202
WC _{1-x}	40	9	252

Таблица 7. Коррозия CVD покрытий в растворах серной кислоты [82].

Состав покрытия	Микротвердость, HV, ГПа	Скорость коррозии, Кп, мкм/год	
		6,3% (1 н.) HNO ₃	25% HNO ₃
W+W ₂ C	10	3	0,3
	17	5	0,4
W ₂ C	33	6	11,0
WC _{1-x}	40	7	4,0

Из таблиц видно, что покрытия на основе вольфрама ожидаемо устойчивы в растворах серной и азотной кислот, а слои карбидов вольфрама устойчивы в слабых растворах азотной кислоты и в растворах серной кислоты.

В нейтральных и щелочных растворах естественной аэрации скорость коррозии покрытий на основе вольфрама не превышает 20 мкм/год [22, 88], однако при экспозиции в камере соляного тумана скорость коррозии может достигать 40 мкм/год [23], а первые коррозионные поражения появляются уже в первые 20 суток экспозиции (рисунок 26).

Важной структурной особенностью CVD покрытий является их низкая пористость, величина которой не превышает 0,04% для покрытия толщиной свыше 5 мкм [90]. Это позволяет применять эти покрытия в качестве самостоятельных защитных антикоррозионных износостойких слоев, не требующих дополнительной обработки. Однако в случае межоперационного хранения изделий с вольфрамовыми покрытиями требуется их консервационная обработка с целью защиты от атмосферной коррозии. В настоящее время в литературе отсутствуют данные об ингибиторной обработке поверхности, однако существует метод формирования защитных пленок из органосиланов, показавший свою эффективность для защиты вольфрама от воздействия нейтрального соляного тумана [91].

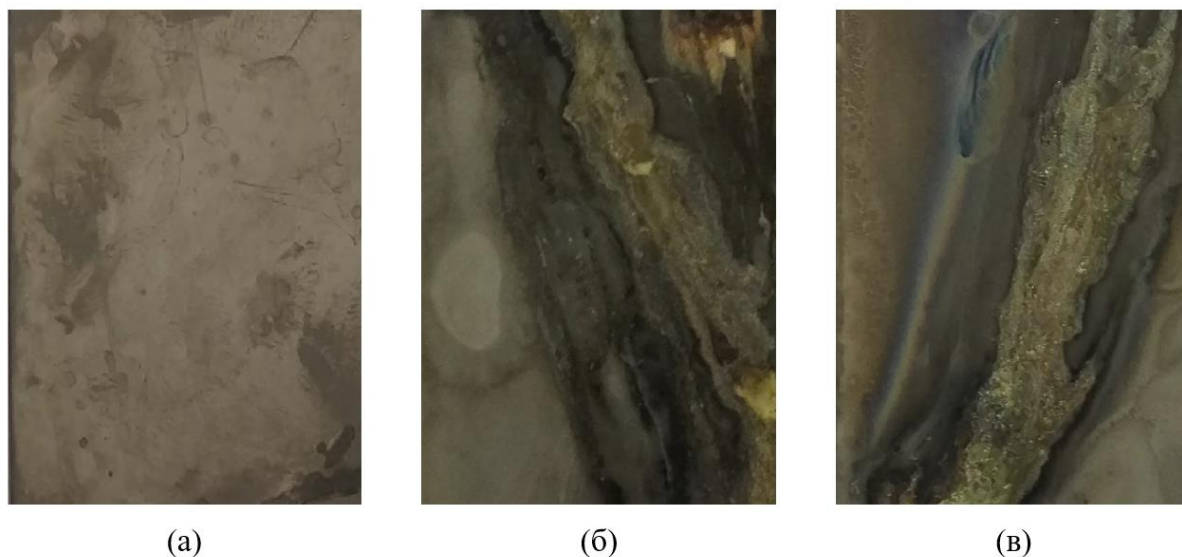


Рисунок 26. Коррозионные поражения на вольфрамовом покрытии после: а) 20 суток; б) 40 суток; в) 60 суток экспозиции в камере соляного тумана.

Покрытия на основе вольфрама могут быть нанесены на широкий спектр материалов: сплавы никеля, меди, кобальта, а также серебряные и золотые припои [13]. Однако существует проблема адгезионной прочности CVD покрытий к железосодержащим материалам (углеродистым и нержавеющей сталям) связанная с формированием на границе «подложка-покрытие» плохо сцепленных с основой фторидов железа в результате его взаимодействия со фторидной средой. Указанная проблема может быть решена применением промежуточных опорных слоев на основе никеля, получаемых методом электрохимической и химико-каталитической металлизации. В работках [92, 93] показано, что слои на основе системы Ni–P позволяют формировать прочную адгезионную связь в многослойном покрытии, при этом карбидовольфрамовый слой сохраняет свои антикоррозионные свойства.

Заключение

Вольфрам, карбиды вольфрама и покрытия на их основе уже нашли применение в промышленности в качестве защитных слоев, стойких к высокотемпературному воздействию в бескислородных атмосферах, а также в качестве износостойких покрытий в качестве упрочняющих добавок в легкоплавкие основы. Однако совокупность свойств вольфрамовых материалов определяет перспективы их использования и для антикоррозионных применений, как в качестве легирующих добавок, так и в виде самостоятельных покрытий системы W–C.

Сочетание механических и антикоррозионных свойств вольфрамовых материалов позволяет ожидать их активное внедрение в качестве защитных покрытий

для ответственных узлов оборудования химического и нефтегазового комплекса, работающих в условиях комплексного разрушающего воздействия, объединяющего факторы химической и механической природы, таких как трибокоррозия, коррозионная эрозия и кавитация.

Тем не менее, вольфрамсодержащие материалы не лишены недостатков, устранение которых требует проведения дальнейших исследований в области коррозионной науки, в том числе разработки ингибиторов коррозии, изучение коррозионно-электрохимического поведения покрытий в различных условиях, а также трибокоррозионные испытания. Также имеет перспективы разработка сплавов на основе вольфрама, получаемых различными методами, в том числе и химическим осаждением из газовой фазы.

Список литературы

1. M. Iannuzzi and G.S. Frankel, The carbon footprint of steel corrosion, *npj Mater. Degrad.*, 2022, **6**, 101. doi: [10.1038/s41529-022-00318-1](https://doi.org/10.1038/s41529-022-00318-1)
2. А.Н. Зеликман и Л.С. Никитина, *Вольфрам*, М.: Металлургия, 1978, 272 с.
3. E. Lassner and W. D. Schubert, *Tungsten. Properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds*, Springer Science + Business Media, 1999, 422 p.
4. H. Kim, H.J. Lee, S.H. Kim and C. Jang, Plasma thermal performance of a dual-process PVD/PS tungsten coating on carbon-based panels for nuclear fusion application, *Fusion Engineering and Design*, 2016, **109–111**, Part A., 590–595. doi: [10.1016/j.fusengdes.2016.02.040](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.02.040)
5. J.A. García Gallardo, M.A.N. Giménez and J.L. Gervasoni, Nuclear properties of Tungsten under 14 MeV neutron irradiation for fusion-fission hybrid reactors, *Ann. Nuc. Energy*, 2020, **147**, 107739. doi: [10.1016/j.anucene.2020.107739](https://doi.org/10.1016/j.anucene.2020.107739)
6. J. Xie, H. Lu, J. Lu, X. Song, S. Wu and J. Lei, Additive manufacturing of tungsten using directed energy deposition for potential nuclear fusion application, *Surf. Coat. Technol.*, 2021, **409**, 126884, doi: [10.1016/j.surfcoat.2021.126884](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.126884)
7. R.A. Pitts, X. Bonnin, F. Escourbiac, H. Frerichs, J.P. Gunn, T. Hirai, A.S. Kukushkin, E. Kaveeva, M.A. Miller, D. Moulton, V. Rozhansky, I. Senichenkov, E. Sytova, O. Schmitz, P.C. Stangeby, G.D. Temmerman, I. Veselova and S. Wiesen, Physics basis for the first ITER tungsten divertor, *Nucl. Mater. Energy*, 2019, **20**, 100696, doi: [10.1016/j.nme.2019.100696](https://doi.org/10.1016/j.nme.2019.100696)
8. C. Bachmann, F. Arbeiter, L.V. Boccaccini, M. Coleman, G. Federici, U. Fischer, R. Kemp, F. Maviglia, G. Mazzone, P. Pereslavitsev, R. Roccella, N. Taylor, R. Villari, F. Villone, R. Wenninger and J.H. You, Issues and strategies for DEMO in-vessel component integration, *Fusion Eng. Des.*, 2016, **112**, 527–534. doi: [10.1016/j.fusengdes.2016.05.040](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.05.040)

-
9. Z. Harutyunyan, O. Ogorodnikova, Y. Gasparyan, V. Efimov, I. Sorokin, N. Sergeev and S. Kanashenko, Tungsten fuzz annealing effect on deuterium retention in polycrystalline tungsten, *J. Nucl. Mater.*, 2022, **567**. doi: [10.1016/j.jnucmat.2022.153811](https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2022.153811)
 10. R. Zalavutdinov, A. Novokhatsky, V. Gusev, V. Bukhovets, A. Gorodetsky, V. Kuznetsov, N. Litunovsky, A. Makhankov, I. Mazul and E. Mukhin, Electron beam treatment of tungsten mock-ups, *Phys. Scr.*, 2017, **170**, . 014043. doi: [10.1088/1402-4896/aa8b00](https://doi.org/10.1088/1402-4896/aa8b00)
 11. PDF-2 Data Books Sets 1-59 Inorganic and Organic Data, *ICDD*. Newtown Square, 2009. 250 p.
 12. Y. Hua, J. Wang, J. Ma, S. Chen, C. Lai and D. Englsenden, Effect of yttrium doping on the formation and stability of β -tungsten powder, *Int J Refract Hard Met*, 2018, **72**, 71–77. doi: [10.1016/j.jirmhm.2017.12.006](https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2017.12.006)
 13. А.И. Красовский, Р.К. Чужко, О.А. Балаховский, В.Р. Трегулов, Фторидный процесс получения вольфрама. Физико-химические основы. Свойства металла, *М.: Наука*, 1981, 261 с.
 14. Scientific Group Thermodata Europe. Thermodynamic Properties of Inorganic Materials, *Springer*, 1999, 390 p.
 15. Н.П. Лякишева, Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник в 3 т.: т. 1. *М.: Машиностроение*, 1996, 992 с.
 16. А.С. Курлов, А.И. Гусев, Физика и химия карбидов вольфрама, *М.: Физматлит*, 2014, 272 с.
 17. M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solutions, *NACE, Houston. TX.*, 1974, 250 p.
 18. Y.J. Seo and S.W. Park, Application of potential-pH diagram and potentiodynamic polarization of tungsten, *Trans. Electron. Mater.*, 2006, **7**, 3, 108–111. doi: [10.4313/TEEM.2006.7.3.108](https://doi.org/10.4313/TEEM.2006.7.3.108)
 19. R.S. Lillard, G.S. Kanner and D.P. Butt, The nature of oxide films on tungsten in acidic and alkaline solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 1998, **145**, No. 8, 2718–2725. doi: [10.1149/1.1838704](https://doi.org/10.1149/1.1838704)
 20. M. Anik, Anodic behavior of tungsten in H_3PO_4 - K_2SO_4 - H_2SO_4 /KOH solutions, *Turk J Chem*, 2002, No. 26, 915–924.
 21. M. Anik and Osseo-Asar, Effect of pH on the anodic behavior of tungsten, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, no. 6, B224–B233. doi: [10.1149/1.1471544](https://doi.org/10.1149/1.1471544)
 22. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskiia, 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)

-
23. Н.А. Гладких, В.В. Душик, А.А. Шапоренков, А.В. Шапагин, Ю.Б. Макарычев, А.В. Гордеев и А.И. Маршаков, 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, 2021, Патент RU2744336C1.
24. Д.Г. Туфанов, *Коррозионная стойкость нержавеющей сталей, сплавов и чистых металлов*, М.: Металлургия, 1990, 320 с.
25. В.В. Батраков, В.П. Батраков, Л.Н. Пивоварова и В.В. Соболев, *Коррозия конструкционных материалов. Газы и неорганические кислоты*, М.: Металлургия, 1990, 320 с.
26. В.Г. Сыркин, *CVD-метод. Химическая паровая металлизация.*, М.: Наука, 2000, 496 с.
27. Ю.М. Королев, В.И. Столяров, *Восстановление фторидов тугоплавких металлов водородом*, М.: Металлургия, 1981, 184 с.
28. O.O. Shichalin, I.Y. Buravlev and A.S. Portnyagin, SPS hard metal alloy WC-8Ni-8Fe fabrication based on mechanochemical synthetic tungsten carbide powder, *J. Alloys Compd.*, 2020, Vol. 816, . 152547. doi: [10.1016/j.jallcom.2019.152547](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152547)
29. В.Н. Анциферов, Г.В. Бобров и Л.К. Дружинин, Порошковая металлургия и напыленные покрытия, М.: Металлургия, 1987, 792 с.
30. В.А. Фальковский и Л.И. Клячко, *Твердые сплавы*, М.: Руда и металлы, 2005, 416 с.
31. A.S. Kurlov, A.A. Rempel, Yu.V. Blagoveshenskii, A.V. Samokhin and Y.V. Tsvetkov, Hard alloys WC-Co (6 wt %) and WC-Co (10 wt %) based on nanocrystalline powders, *Dokl. Chem.*, 2011, **439**, 213—218. doi: [10.1134/S0012500811070068](https://doi.org/10.1134/S0012500811070068)
32. M. Wang, L. Du and Y. Xu, Surface microstructure evolution mechanism of WC-Co hard alloy treated by high current pulsed electron beam, *Vacuum*, 2022, **Vol. 202**, . 111139. doi: [10.1016/j.vacuum.2022.111139](https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2022.111139)
33. O.O. Shichalin, I.Yu. Buravlev, E.K. Papynov, A.V. Golub, A.A. Belov, A.A. Buravleva, V.N. Sakhnevich, M.I. Dvornik, N.M. Vlasova, A.V. Gerasimenko, V.P. Reva and A.A. Yudakov, Comparative study of WC-based hard alloys fabrication via spark plasma sintering using Co, Fe, Ni, Cr, and Ti binders, *Int J Refract Hard Met*, 2022, **102**, . 105725. doi: [10.1016/j.ijrmhm.2021.105725](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2021.105725)
34. P. Pereira, A.M. Ferro Rocha, J. Sacramento, F.J. Oliveira, A.M.R. Senos, L.F. Malheiros and A.C. Bastos, Corrosion resistance of WC hardmetals with different Co and Ni-based binders, *Int J Refract Hard Met*, 2022, **104**, 105799. doi: [10.1016/j.ijrmhm.2022.105799](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.105799)

-
35. T. Tang, X. Xiao, K. Xu, M. Lou, X. Hu, S. Li, W. Zhang, Z. Fan and K. Chang, Corrosion-resistant WC-Co based cemented carbides: Computational design and experimental verification, *Int J Refract Hard Met*, 2023, **110**, 106044. doi: [10.1016/j.ijrmhm.2022.106044](https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2022.106044)
36. Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький и И.Е. Галль, Гальванотехника: Справ., М.: Металлургия, 1987, 736 с.
37. Y. Huang, S. Bai, H. Zhang, Y. Ye and L. Zhu, Electrochemical studies of Ir coating deposition from NaCl-KCl-CsCl molten salts, *Surf. Coat. Technol.*, 2017, **322**, 76–85. doi: [10.1016/j.surfcoat.2017.05.032](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.05.032)
38. U. Fastner, T. Steck, A. Pascual, G. Faflek and G.E. Nauer, Electrochemical deposition of TiB₂ in high temperature molten salts, *J. Alloys Compd.*, 2008, **452**, no. 1, 32–35. doi: [10.1016/j.jallcom.2007.02.130](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.02.130)
39. V. Danek, M. Chrenková and A. Silný, Thermodynamic and structural aspects of electrochemical deposition of metals and binary compounds in molten salts, *Coord Chem Rev*, 1997, **167**, 1–48. doi: [10.1002/chin.199813249](https://doi.org/10.1002/chin.199813249)
40. M. Li, Y. Zhang and H. Li, Electrochemical formation of Mg–La–Mn alloys by coreduction of Mg(II), La(III) and Mn(II) in LiCl+KCl molten salts, *J. Rare Earths*, 2022, **40**, no. 3, 501–507. doi: [10.1016/j.jre.2020.12.013](https://doi.org/10.1016/j.jre.2020.12.013)
41. H. Du and G. Tian, The effect of alkyl chain length on imidazole chloroaluminate ionic liquid Pt(111) interface and aluminum deposition: A DFT-D3 study, *Chem. Phys.*, 2023, **568**, . 111842. doi: [10.1016/j.chemphys.2023.111842](https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2023.111842)
42. E.B Molodkina, M.R. Ehrenburg and A.V. Rudnev, Electrochemical codeposition of sm and co in a dicyanamide ionic liquid, *Russ. J. Electrochem.*, 2022, **58**, no. 12, 1083–1093. doi: [10.1134/S1023193522120059](https://doi.org/10.1134/S1023193522120059)
43. E.B. Molodkina, M.R. Ehrenburg, I.A. Arkhipushkin, and A.V. Rudnev, Interfacial effects in the electro(co)deposition of nd, fe, and nd-fe from an ionic liquid with controlled amount of water, *Electrochim. Acta*, 2021, **398**, . 139342. doi: [10.1016/j.electacta.2021.139342](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.139342)
44. S. Higashino, Y. Takeuchi, M. Miyake, T. Ikenoue, M. Tane and T. Hirato, Tungsten(II) chloride hydrates with high solubility in chloroaluminate ionic liquids for the electrodeposition of Al–W alloy films, *J. Electroanal. Chem.*, 2022, **912**, . 116238. doi: [10.1016/j.jelechem.2022.116238](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116238)
45. A.V. Bhujbal, K.A. Venkatesan and B.M. Bhanage, Electrochemical deposition of nanocrystalline aluminum from a protic ionic liquid on mild steel, *J. Mol*, 2021, **326**, . 115275. doi: [10.1016/j.molliq.2021.115275](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115275)
46. А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев и Н.В. Рожанский, Химико-каталитическое осаждение сплавов Ni–W–Р из растворов с глицином и яблочной кислотой, *Практика противокоррозионной защиты*, 2018, **90**, № 4, 9–14. doi: <http://www.doi.org/10.31615/j.corros.prot.2018.90.4-1>

-
47. V.M. Krutskikh, A.B. Drovosekov, Yu.D. Gamburg, A.D. Aliev, B.F. Lyakhov, V.M. Martynenko and Yu.M. Shul'ga, Electroless deposition and properties of co-re-b alloys, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, no. 2, 106—114. doi: [10.1134/S1023193516020075](https://doi.org/10.1134/S1023193516020075)
48. А. Б. Дровосеков, В.М. Крутских и А.Д. Алиев, Электроосаждение сплава Ni-P из электролита с добавками молочной и фосфористой кислот, *Практика противокоррозионной защиты*, 2016, **Т. 81**, № 3, 55—62.
49. H. Akatsuka, T. Andalib, B. Bell, et al. Characterization of electroless nickel-phosphorus plating for ultracold-neutron storage, *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. B*, 2023, **1049**, . 168106. doi: [10.48550/arXiv.2208.05590](https://doi.org/10.48550/arXiv.2208.05590)
50. C. Y. Lee, J. L. Lee, S.Y. Jian, C.A. Chen, S.L. Aktug and M.D. Ger, The effect of fluoride on the formation of an electroless Ni-P plating film on MAO-coated AZ31B magnesium alloy, *J. Mater. Res. Technol.*, 2022, **19**, 542—556. doi: [10.1016/j.jmrt.2022.05.081](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.05.081)
51. M.B. Porto, L.B. Alvim, and A.F de Almeida Neto, Nickel removal from wastewater by induced co-deposition using tungsten to formation of metallic alloys, *J. Clean. Prod.*, 2017, **142**, no. 4, 3293—3299. doi: [10.1016/j.jclepro.2016.10.140](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.140)
52. G.L. Devis and C. H. R.Gentry, *The electrodeposition of tungsten*, Metallurgia, 1956, **53**, 3—17.
53. A. Brenner, *Electrodeposition of Alloys*, 2, Academic Press, New York, USA, 1963, 179 p.
54. A. V. Telezhkina, V.V. Kuznetsov, E.A. Filatova, N.E. Nekrasova, V.V. Zhulikov and V.A. Kolesnikov, Corrosion and physical-mechanical properties of Cr-P-W alloy obtained by electrodeposition from water-dimethylformamide electrolytes, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2019, **5**, 6, 1134—1141. doi: [10.1134/S2070205119060315](https://doi.org/10.1134/S2070205119060315)
55. V.M. Krutskikh, A.B. Drovosekov and V.M. Ivanov, Studies of chemical-catalytic formation of Ni-Re (Mo, W)-B alloys, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, no. 9, 873—884. doi: [10.1134/S1023193516090056](https://doi.org/10.1134/S1023193516090056)
56. V.V. Kuznetsov, Yu.D. Gumburg, M.V. Zhalnerov, V.V. Zhulikov and R.S. Batalov, Reaction of Hydrogen Evolution on Co-Mo (W) and Ni-Re Electrolytic Alloys in Alkaline Media, *Russ. J. Electrochem.*, 2016, **52**, no. 9, 901—909. doi: [10.1134/S1023193516090056](https://doi.org/10.1134/S1023193516090056)
57. А.Б. Дровосеков, Сравнение коррозионно-защитных свойств химико-каталитических покрытий Ni-P и Ni-W-P, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, **Т. 25**, № 2, 66—71. Doi: [10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.96.2-8)
58. Y. Zhai, X. Guo, Y. He and Z. Li, Corrosion resistance and mechanical properties of electrodeposited Co-W/ZrO₂ composite coatings, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2023, **18**, no. 3, . 100015.

-
59. С.С. Адилова, А.Б. Дровосеков, А.Д. Алиев и А.А. Ширяев, Электрохимическое осаждение сплава Ni-W-P, *Практика противокоррозионной защиты*, 2020, Т. 25. № 1, 51—58. doi: [0.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7](https://doi.org/10.31615/j.corros.prot.2020.95.1-7)
60. F. Sourani, K. Raeissi, M.H. Enayati, M. Kharaziha, A. Hakimizad, G. Blugan and H.R. Salimijazi, Corrosion and tribocorrosion behavior of ZrO₂-Al₂O₃ composite coatings developed by plasma electrolytic oxidation for load-bearing implants, *J. Alloys Compd.*, 2022, **920**, . 165856. doi: [10.1016/j.jallcom.2022.165856](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165856)
61. A. Ren, M. Kang and X. Fu, Tribological behavior of Ni/WC–MoS₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition with different nano-MoS₂ doping concentrations, *Eng Fail Anal*, 2023, **143**, . 106934.
62. A. Ren, M. Kang and X. Fu, Corrosion behaviour of Ni/WC-MoS₂ composite coatings prepared by jet electrodeposition with different MoS₂ doping concentrations, *Appl. Surf. Sci.*, **613**, 2023, 155905. doi: [10.1016/j.apsusc.2022.155905](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.155905)
63. M.R. Akbarpour, A.F. Gharibi and H. Rashedi, Pulse-reverse electrodeposition of Ni-Co/graphene composite films with high hardness and electrochemical behavior, *Diam Relat Mater*, 2023, **133**, . 109720. doi: [10.1016/j.diamond.2023.109720](https://doi.org/10.1016/j.diamond.2023.109720)
64. N. Elkhoshkhany, A. Hafnway and A. Khaled, Electrodeposition and corrosion behavior of nano-structured Ni-WC and Ni-Co-WC composite coating, *J. Alloys Compd.*, 2017, **695**, 1505—1514. doi: [10.1016/j.jallcom.2016.10.290](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.290)
65. Y. Zhao, J. Tang, N. Ye, W. Zhou, C.L. Wei and D.-J. Liu, Influence of additives and concentration of WC nanoparticles on properties of WC–Cu composite prepared by electroplating, *T NONFERR METAL SOC*, 2020, **30**, no. 6, 1594—1604. doi: [10.1016/S1003-6326\(20\)65322-5](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(20)65322-5)
66. M. Rezaei-Sameti, S. Nadali, J. Rajabi and M. Rakhshi, The effects of pulse electrodeposition parameters on morphology, hardness and wear behavior of nano-structure Cr–WC composite coatings, *J. Mol. Struct.*, 2012, **1020**, 23—27. doi: [10.1016/j.molstruc.2012.03.069](https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2012.03.069)
67. Р.С. Сайфулин, *Композиционные покрытия и материалы*, М.: Химия., 1977, 272 с.
68. Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, Р.С. Сайфуллин, С.В. Водопьянова и Л.Р. Хабибрахманова, *Композиционные электрохимические покрытия с матрицей из никеля с включениями наночастиц Al₂O₃*, Вестник Казанского технологического университета, 2010, **5**, 136—141.
69. Р.Е. Фомина, Г.Г. Мингазова, Р.С. Сайфуллин, С.В. Водопьянова и Р.К. Ксенофонтова, *Влияние наночастиц Al₂O₃ на свойства покрытий никелем*, Вестник Казанского технологического университета, 2010, **8**, 82—87.
70. Н.И. Полушин, А.В. Кудинов, В.В. Журавлев, Н.Н. Степарева и А.Л. Маслов *Дисперсное упрочнение алмазного композиционного электрохимического покрытия*, Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 2011, № 4, 49—53.

-
71. M.I. Boulos, P.L. Fauchais and J.V.R Heberlein, *Thermal spray fundamentals. From powder to part*, Springer, 2021, 1147 p.
72. С.С. Бартенев, Ю.Р. Федько и А.И. Григорьев, *Детонационные покрытия в машиностроении*, М.: Машиностроение, 1982, 45—86.
73. Ю.А. Пустов, А.С. Золотарев, Н.А. Гладких, В.И. Калита, Д. И. Комлев, А.А. Радюк и А.Ю. Иванников, *Структура и коррозионно-электрохимическое поведение систем "аморфное плазменное покрытие на основе железа - стальная подложка*, Физика и химия обработки материалов., 2015, № 3, С. 35—43.
74. Д.И. Станчев, К.А. Яковлев и В.В. Ливенцев, Оптимизация процесса упрочнения воздушно-плазменных покрытий роликовым инструментом при восстановлении деталей машин лесного комплекса, *Математическое моделирование, компьютерная оптимизация технологий, параметров оборудования и систем управления лесного комплекса: Сб. научных трудов*, Воронеж: ВГЛТА, 1996, 53—55.
75. D.M. Mattox, *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Noyes publications, U.S.A., 1998, 945 p.
76. M.B. Zellner and J.G. Chen, Synthesis, characterization and surface reactivity of tungsten carbide (WC) PVD films, *Surf. Sci.*, 2004, **569**, no. 1—3, 89—98. doi: [10.1016/j.susc.2004.07.029](https://doi.org/10.1016/j.susc.2004.07.029)
77. H. Kim, H.J. Lee, S.H. Kim, J.-M. Song and C. Jang, Performance of a dual-process PVD/PS tungsten coating structure under deuterium ion irradiation, *Fusion Eng. Des.*, 2016, **109–111**, Part A, 353–358. doi: [10.1016/j.fusengdes.2016.02.099](https://doi.org/10.1016/j.fusengdes.2016.02.099)
78. E. Quesnel, Y. Pauleau, P. Monge-Cadet and M. Brum, Tungsten and tungsten-carbon PVD multilayered structures as erosion-resistant coatings, *Surf. Coat. Technol.*, 1993, **62**, no. 1–3, 474–479. Doi: [10.1016/0257-8972\(93\)90286-W](https://doi.org/10.1016/0257-8972(93)90286-W)
79. Б.А. Рычков, Н.Г. Ануфриев и Р.Х. Залавутдинов, Электрохимическое исследование защитных свойств покрытий оксидов титана на нержавеющей стали, *Практика противокоррозионной защиты*, 2016, **79**, no. 1, 12–25.
80. O. Hugh, *Handbook of chemical vapor deposotion (CVD). Principles, technology and application. Second Edition*. Noyes publications, U.S.A., 1999, 506 p.
81. 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.
82. Yu.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)
83. 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**, no. 10, 164–167. doi: [10.1016/j.matlet.2018.06.003](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.06.003)

-
84. Ю.В. Лахоткин и В.Л. Гончаров, Равновесная адсорбция фторидов из газовой фазы на монокристаллах вольфрама, *Коррозия: материалы, защита.*, 2007, 5, 1–7.
85. Yu.V. Lakhotkin, Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase, *Protection of Metals*, 2008, 44, No. 4, 319–332. doi: [10.1134/S0033173208040024](https://doi.org/10.1134/S0033173208040024)
86. V.V. Dushik, N.V. Rozhanskii and R.K. Zalavutdinov, IR study of the transformation of wf6 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)
87. 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)
88. 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)
89. V.V. Dushik, G.V. Redkina, N.V. Rozhanskii, T.V. Rybkina, A.A. Shaporenkov and V.E. Mashchenko, Corrosion and electrochemical behavior of β -W CVD coatings in NaCl solution, *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.*, 2018, 56, no. 7, 1331–1324. doi: [10.31044/1813-7016-2019-0-12-29-32](https://doi.org/10.31044/1813-7016-2019-0-12-29-32)
90. D. Ma, T. J. Harvey, Y.N. Zhuk, R.G. Wellman, J. Robert and K. Wood, Cavitation erosion performance of CVD W/WC coatings, *Wear*, 2020, 203276, 452–453. doi: [10.1016/j.wear.2020.203276](https://doi.org/10.1016/j.wear.2020.203276)
91. N.A. Shapagina and V.V. Dushik, Application of electrophoretic deposition as an advanced technique of inhibited polymer films formation on metals from environmentally safe aqueous solutions of inhibited formulations, *Materials*, 2023, 16, no. 1, . 19. doi: [10.3390/ma16010019](https://doi.org/10.3390/ma16010019)
92. V.V. Dushik, E.A. Ruban, A.A. Shaporenkov, A.B. Drovosekov, N.V. Rozhanskii and N.A. Gladkikh, 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: [10.1134/S2070205122070048](https://doi.org/10.1134/S2070205122070048)
93. 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)

Advanced anticorrosive coatings based on tungsten, its alloys and compounds

V.V. Dushik,* A.A. Shaporenkov and N.A. Shapagina

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky pr. 31, 119071 Moscow, Russian Federation

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

Abstract

This paper summarizes the current understanding of tungsten and its alloys in the context of their use as corrosion-resistant materials and corrosion-resistant coatings. The basic properties of systems based on tungsten and its alloys are presented, including structural, physical and mechanical, and chemical characteristics. Particular attention is paid to corrosion resistance and methods of obtaining tungsten-based materials and coatings.

Keywords: *tungsten, tungsten compounds, corrosion, coatings.*